

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCAS FERREIRA LIMA

ELETRODOS TRANSPARENTES E FLEXÍVEIS BASEADOS EM COMPÓSITOS DE
GRAFENO OXIDADO: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM
CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

CURITIBA

2016

LUCAS FERREIRA LIMA

ELETRODOS TRANSPARENTES E FLEXÍVEIS BASEADOS EM COMPÓSITOS DE
GRAFENO OXIDADO: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM
CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Física, no
Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de
Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman

CURITIBA

2016

L732e

Lima, Lucas Ferreira

Eletrodos transparentes e flexíveis baseados em compósitos de grafeno oxidado: preparação, caracterização e aplicação em células solares orgânicas / Lucas Ferreira Lima. – Curitiba, 2016.

116 f. : il. color. ; 30 cm.

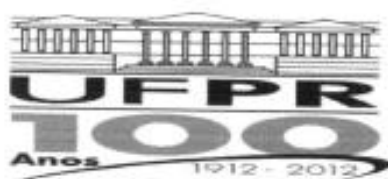
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.

Orientador: Lucimara Stolz Roman .

Bibliografia: p. 95-102.

1. Eletrodos. 2. Grafeno. 3. Células solares. I. Universidade Federal do Paraná. II. Roman, Lucimara Stolz. III. Título.

CDD: 541.3724



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br


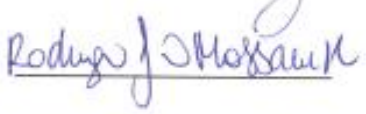
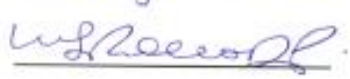
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

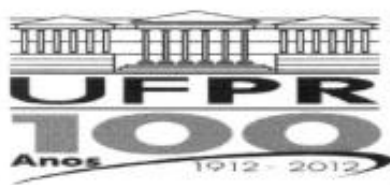
*"Eletrodos Transparentes e Flexíveis baseados em Compósitos de Grafeno Oxidado:
Preparação, Caracterização e Aplicação em Células Solares Orgânicas".*

ALUNO

LUCAS FERREIRA LIMA

Em sessão pública iniciada às treze horas e trinta minutos do dia 26 de fevereiro de 2016, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu Aprovar o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Profª. Dra. Lucimara Stolz Roman (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossaneck (UFPR)		<u>A</u>
Profª. Dra. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira (UFRJ)		<u>A</u>



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **LUCAS FERREIRA LIMA**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: *“Eletrodos Transparentes e Flexíveis baseados em Compósitos de Grafeno Oxidado: Preparação, Caracterização e Aplicação em Células Solares Orgânicas”*.

Curitiba, 26 de fevereiro de 2016.

Banca Examinadora

Assinatura

Profª. Dra. Lucimara Stolz Roman (UFPR)

Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossaneck (UFPR)

Profª. Dra. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira (UFRJ)

*Aos meus pais, Lourdes e Ari
com carinho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Professora Doutora Lucimara Stolz Roman pela orientação, pelas disciplinas lecionadas e pelas oportunidades que tem proporcionado.

À Professora Doutora Maria Luiza Rocco Duarte Pereira, ao Professor Doutor Rodrigo José Ocheoski Mossanek, Professor Doutor Emilson Ribeiro Viana Junior e ao Professor Doutor Marcos Gomes Eleutério da Luz por aceitarem o convite de participar da banca de defesa dessa dissertação.

À Professora Doutora Marcela Mohallem Oliveira, ao Professor Doutor Irineu Mazzaro e ao Professor Doutor Rodrigo José Ocheoski Mossanek pelas valiosas contribuições feitas a esse trabalho por ocasião da pré-defesa dessa dissertação.

Ao Professor Doutor Aldo José Gorgatti Zarkin, Professor Doutor Carlos Eduardo Cava e ao Doutor Rodrigo Villegas Salvatierra pelas valiosas contribuições ao artigo referente ao tema dessa dissertação.

A todos os meus professores.

Aos colegas do DiNE e do GQM, em especial à Doutora Carolina Ferreira de Matos e a estudante Liliane Cristina Gonçalves, pela ajuda nos procedimentos experimentais e discussões. Carola que também revisou pacientemente inúmeras vezes a escrita do artigo, meu muito obrigado!

Ao “*referee* #1” e ao “*referee* #2” por todas as questões levantadas no processo de revisão do artigo referente ao tema dessa dissertação.

À Leila Navarro e Gislaine Klemba.

Aos colegas de Pós-Graduação, em especial aos meus colegas de sala.

Ao Programa de Pós Graduação em Física, ao Departamento de Física e à Universidade Federal do Paraná pela estrutura.

Ao CNPq pela bolsa. Também ao CNPq, CAPES, INCT–Materiais de Nanocarbono, NENNAM (Pronex CNPq/F. Araucaria) and INEO pelo suporte financeiro.

Aos meus amigos, em especial aos *Spectrums*, pelo companheirismo e pelos momentos de descontração.

Aos meus pais pelo apoio incondicional, suporte e carinho. Às minhas irmãs e sobrinho pelo apoio.

E mais importante, ao meu amor! À pessoa que me apoia incondicionalmente desde o início, que mais sofre os efeitos colaterais de noites em claro e finais de semana de estudo e trabalho. Francieli, meu muito obrigado!

*“A Savings Bond printed on carbon-based paper paid to a carbon-based man for something
he made out of carbon.”*

(Walter Hartwell White)

RESUMO

Este trabalho apresenta a caracterização e aplicação de filmes finos, flexíveis, transparentes e condutores elétricos baseados em compósitos entre grafeno oxidado (GO) e o polímero condutor o poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS). A dispersão em água do óxido de grafeno utilizada nesse trabalho foi obtida pelo emprego da oxidação química da grafite natural cristalina. Os compósitos GO:PEDOT:PSS foram obtidos através da mistura em meio aquoso de diferentes proporções desses materiais. Os filmes foram depositados diretamente em substratos de politereftalato de etileno (PET) e secos em atmosfera ambiente. A caracterização óptica foi realizada através da técnica de espectrofotometria. O desempenho elétrico foi determinado pelo uso da técnica de medida da resistência de folha a 4 pontas. Foram encontrados valores de transmitância óptica e resistividade elétrica que tornam esses compósitos atrativos para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Além disso, submetendo o conjunto substrato/compósito a ensaios de torção, os materiais exibiram uma excelente estabilidade mecânica de suas propriedades elétricas, mantendo a mesma resistência de folha mesmo após 1000 ciclos de torção de 45°. O estudo da proporção de mistura entre GO e PEDOT mostrou que existe um valor de razão GO/PEDOT ótimo do ponto de vista das propriedades elétricas. Essa característica indica um efeito sinérgico entre os componentes. A análise morfológica, realizada por meio da comparação das micrografias obtidas através do uso da técnica de microscopia de força atômica (AFM), endossa esses argumentos. Os filmes foram aplicados como eletrodos transparentes em células solares orgânicas em estrutura de bicamada. São apresentados estudos detalhado do efeito da concentração de PEDOT:PSS na mistura, da diluição do PEDOT, efeito da temperatura de tratamento térmico e da espessura dos filmes. Essas variáveis impactam diretamente na transmitância e resistividade dos compósitos. Consequentemente, o desempenho das células solares baseadas nesses compósitos é diretamente afetado. O dispositivo no qual é empregado o filme do compósito cuja razão GO/PEDOT é ótima obteve uma eficiência de conversão de potência 1,10%, valor duas vezes maior que aquele baseado somente em PEDOT:PSS.

Palavras-chave: Óxido de Grafeno, PEDOT:PSS, Células Solares Orgânicas, Eletrodos Transparentes, Eletrônica Flexível.

ABSTRACT

In this work we present the graphene oxide (GO) and conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) based composite characterization and application as a flexible, transparent and electrical conductive thin films. The graphene oxide water dispersion used in this work was obtained through a crystalline natural graphite chemical oxidation route. The composite GO:PEDOT:PSS were obtained by mixing different proportions of these materials in aqueous media. The films were drop casted onto polyethylene terephthalate (PET) substrates in environmental atmosphere. The optical characterization was performed by spectrophotometric technique. The electrical performance was determined by using the 4-probe technique. It was found an optical transmittance and an electrical resistivity that make this composite attractive for optoelectronic devices application. Furthermore, the substrate/composite bend essays showed that the composite electrical properties presents an excellent mechanical stability, keeping the same sheet resistance figures even after 1000 cycles of 45° twist. The study of the mixing ratio of GO and PEDOT have shown that there is an optimal value of GO/PEDOT ratio from the electrical properties point of view. This characteristic indicates a synergetic effect between the compounds. The morphological analyses performed by comparing the micrographs obtained by atomic force microscopy (AFM) endorse this argument. The films were applied as transparent electrodes in bilayer structured organic solar cells. It is presented a detailed study of PEDOT:PSS concentration effect in the blend, the PEDOT:PSS solution dilution, the annealing temperature effect and the films thick. These variables directly impact in the composite film transmittance, resistivity and hence the devices performance. The cell-based composite film which optimal GO/PEDOT ratio could reach a power conversion efficiency around 1.10%, which is twice higher than the PEDOT:PSS based one.

Key-words: Graphene oxide, PEDOT:PSS, Organic Solar Cells, Transparent Electrodes, Flexible Electronics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do arranjo dos átomos de carbono na (a) grafite; (b) no diamante; (c) nanotubo de carbono; (d) fulereno C_{60} e (e) grafeno.	22
Figura 2. Representação esquemática de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. A sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 forma a ligação σ -bond e a fraca sobreposição dos orbitais p_z forma a ligação π	23
Figura 3. Representação esquemática da estrutura química do poliacetileno (direita); politiofeno (meio) e polifluoreno (esquerda).	27
Figura 4. (a) Diagrama de estados eletrônicos para em função do aumento das unidades de repetição do poliacetileno. Linha pontilhada representa a variação da transição HOMO–LUMO no caso de inexistência da alternância de ligação simples/dupla e (b) representação dos orbitais moleculares do poliacetileno. Retas vermelhas correspondem a nodos entre os orbitais atômicos.	28
Figura 5. Oferta de energia elétrica no Brasil – 2014.	35
Figura 6. Em cima: Os quadrados vermelhos representam as superfícies totais necessárias de células solares que forneceriam a demanda de eletricidade para: Mundo ($18000\ TW\ h\ a - 1, 300 \times 300\ km^2$), Europa ($3200\ TW\ h\ a - 1, 125 \times 125\ km^2$) Alemanha ($600\ TW\ h\ a - 1, 55 \times 55\ km^2$). Embaixo: Radiação solar global diária – média anual típica ($kW\ h\ m - 2$ por dia).	36
Figura 7. Linha do tempo das eficiências de células solares de diversos tipos reportadas na literatura.	37
Figura 8. (a) Arquitetura típica da célula solar em estrutura de bicamada; (b) alinhamento dos níveis de energia no dispositivo e (c) principais mecanismos de conversão e perda no processo de fotogeração de cargas num dispositivo orgânico.	40
Figura 9. (a) Representações esquemáticas da convenção utilizada para calibração dos filtros AM 0, AM 1.0 e AM 1.5 e (b) Espectros de radiação AM 0 e AM 1.5.	41
Figura 10. (a) Curvas da densidade de corrente <i>versus</i> tensão no escuro e sob iluminação, típicas de dispositivos fotovoltaicos e (b) efeito da tensão externa nos níveis de energia das camadas do dispositivo sob iluminação.	42
Figura 11. (a) Diagrama de circuito equivalente para um dispositivo fotovoltaico baseado no modelo de um diodo. Curvas corrente <i>versus</i> tensão simuladas, exibindo o efeito da (b) resistência em série e (c) resistência em paralelo (shunt).	44
Figura 12. Representação esquemática da rota de obtenção de óxido de grafeno partindo da grafite cristalina e fotografias dos materiais em cada etapa.	49
Figura 13. (a) Fórmulas estruturais dos polímeros PEDOT e PSS, separadamente. (b) Modelo estrutural da estrutura formada por esses polímeros.	50
Figura 14. Representação esquemática da medida de resistência de folha pela técnica das 4 pontas em uma amostra em formato de paralelepípedo.	56
Figura 15. (a) Fotografia do aparato utilizado para impor ciclos de torção controlados aos conjuntos substratos/eletrodos. (b) Detalhe do ângulo de torção máximo empregado.	57

Figura 16. Absorção normalizada dos filmes finos de F8T2 e C ₆₀	58
Figura 17. (a) representação esquemática da arquitetura dos dispositivos PET/Ânodo/F8T2/C ₆₀ /Al, no detalhe a estrutura química dos materiais que compõem a camada ativa dos dispositivos e (b) fotografia do dispositivo já pronto.	60
Figura 18. Difrátogramas (a) da grafite cristalina, (b) óxido de grafite e (c) óxido de grafeno.	63
Figura 19. (a) Micrografia do óxido de grafeno obtida por AFM, embaixo medida de espessura da folha no canto superior direito – traço horizontal em preto; (b) histograma da dispersão de tamanhos das folhas e (c) micrografia das folhas, obtida por MEV.	64
Figura 20. (a) Espectro de absorção UV–Vis do GO; (b) curva termogravimétrica GO; (c) espectro FTIR e (d) espectro Raman.	65
Figura 21. Fotografia de algumas das soluções aquosas obtidas após a mistura de GO e PEDOT:PSS. Da esquerda para a direita: GO puro (“neat”), GO:PEDOT(1,0%), GO:PEDOT(5,0%) e GO:PEDOT(10,0%).	66
Figura 22. Fotografia de uma gota de 5 µL de PEDOT:PSS depositada sobre o substrato de PET (a) sem tratamento e (b) após a exposição do substrato por 24 horas à uma lâmpada fluorescente com emissão no UV. As figuras apresentam também os valores dos ângulos de contato em cada caso, sendo que as linhas vermelhas foram traçadas apenas para guiar o olho e não estão em escala.	67
Figura 23. Filmes de GO – em cima à esquerda; GO:PEDOT(1,0%) – em cima à direita; GO:PEDOT(5,0%) – embaixo à esquerda – e GO:PEDOT(10,0%) – embaixo à direita.	68
Figura 24. Espectro de transmitância óptica do substrato de PET e dos conjuntos substrato/filme: PET/GO; PET/GO:PEDOT(0,5%); PET/GO:PEDOT(1,0%); PET/GO:PEDOT(5,0%); PET/GO:PEDOT(10,0%) e PET/GO:PEDOT(20,0%). Filmes com espessura de 450 ± 80 nm.	69
Figura 25. Resistividade elétrica dos filmes compósitos em função da concentração de PEDOT:PSS na mistura. O gráfico da inserção exibe os detalhes da curva para maiores concentrações e a linha tracejada indica o valor médio da resistividade para o filme de PEDOT:PSS puro ($\rho_{PEDOT:PSS} = 0,40 \pm 0,05 \Omega cm$), com espessura similar, de 450 ± 80 nm.	70
Figura 26. Comparação entre as resistências de folha normalizadas dos filmes do compósito GO:PEDOT(5,0%) e do polímero PEDOT:PSS (puro), como função do número de ciclos de torção realizados. O detalhe mostra como o ângulo de torção foi medido.	73
Figura 27. Micrografias obtidas por AFM dos filmes de: (a) PEDOT:PSS puro; (b) GO:PEDOT(10,0%); (c) GO:PEDOT(5,0%) e (d) GO puro.	74
Figura 28. Espectros de transmitâncias do conjunto substrato/PEDOT:PSS (depositado por deposição direta – “drop casting”), com diferentes espessuras do filme, conforme legenda interna.	76
Figura 29. Dependência da resistência de folha e resistividade do filme de PEDOT:PSS (depositado sobre PET) com a concentração da solução de PEDOT:PSS.	77
Figura 30. Espectros de transmitâncias do conjunto substrato/compósito – GO:PEDOT(5,0%), com diferentes espessuras do filme compósito, conforme legenda interna.	78
Figura 31. Dependência da resistência de folha com a espessura do compósito GO:PEDOT(5,0%), depositado sobre PET.	79
Figura 32. Espectros de transmitâncias do conjunto substrato/compósito – GO:PEDOT(5,0%), tratado termicamente a diferentes temperaturas, conforme legenda interna.	80

Figura 33. Dependência com a temperatura da (a) resistividade e (b) rugosidade dos filmes de GO:PEDOT(5,0%).	81
Figura 34. Micrografias (obtidas por AFM) dos filmes de GO:PEDOT(5,0%) sobre PET, tratados termicamente a (a) 20°C, (b) 80 °C e (c) 120 °C.	82
Figura 35. Curvas da densidade de corrente <i>versus</i> tensão aplicada para os dispositivos sob iluminação AM1.5G. Arquitetura das células: PET/Ânodo/F8T2/C ₆₀ /Al.	83
Figura 36. Características dos dispositivos na estrutura PET/Ânodo/F8T2/C ₆₀ /Al, correlacionadas com a eficiência desses em função do volume de PEDOT na solução do compósito: (a) densidade de corrente de curto circuito, (b) fator de preenchimento, (c) resistência em série e (d) resistividade do ânodo. Estatísticas feitas cm base em 5 dispositivos diferentes de cada amostra.	87
Figura 37. Tensão de circuito aberto dos dispositivos na estrutura PET/Ânodo/F8T2/C ₆₀ /Al, correlacionada com a eficiência desses em função do volume de PEDOT na solução do compósito. Estatísticas feitas cm base em 5 dispositivos diferentes de cada amostra.	88
Figura 38. (a) espectro de transmitância do conjunto substrato/filme de PEDOT:PSS obtido pela técnica de centrifugação (spin) e (b) densidade de corrente <i>versus</i> tensão aplicada para o dispositivo sob iluminação AM1.5G. Arquitetura da célula: PET/PEDOT:PSS/F8T2/C ₆₀ /Al.....	89
Figura 39. Dependência com a temperatura de tratamento térmico do compósito da eficiência (lado a lado com outros parâmetros) dos dispositivos na arquitetura PET/GO:PEDOT(5,0%)/F8T2/C ₆₀ /Al ..	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nome dado a cada compósito, volume de GO:H ₂ O e PEDOT:PSS:H ₂ O misturados e a razão em massa dos materiais GO/PEDOT.	51
Tabela 2: Razão de diluição do PEDOT:PSS em água..	76
Tabela 3: Volume em solução do compósito GO:PEDOT(5,0%) depositado no substrato de PET com as espessuras e razão volume/área correspondentes.....	79
Tabela 4: Características dos dispositivos na estrutura: PET/Ânodo/F8T2/C ₆₀ /Al, retiradas das curvas das Figura 26 e Figura 28 (b), em função da condutividade dos diferentes ânodos.....	84
Tabela 5: Características dos melhores dispositivos na estrutura Substrato/Ânodo/F8T2/C ₆₀ /Al, de diferentes trabalhos em comparação com os obtidos aqui.	91

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	–	Absorção óptica
Å	–	Angstrom (10^{-10} metro)
AFM	–	Atomic Force Microscopy (microscopia de força atômica)
Al	–	Alumínio
C	–	Carbono
C ₆₀	–	Fulereo
CE	–	Circuito Equivalente
cm	–	Centímetro
CO ₂	–	Dióxido de carbono
CVD	–	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (deposição química à vapor)
DiNE	–	Grupo de Dispositivos Nanoestruturados
DMSO	–	Dimetilsulfóxido
e.g.	–	<i>Exempli gratia</i> (por exemplo)
E_g	–	<i>Bandgap</i> (banda de energia proibida)
et al	–	<i>Et alia</i> (entre outros(as))
etc	–	<i>Et cetera</i> (e outras coisas mais)
F8T2	–	Poli[(9,9–dioctilfluoreno–2,7–diilo)–co–bitiofeno]
FF	–	Fill Factor (fator de preenchimento)
fGO	–	Grafeno Oxidado funcionalizado
frGO	–	Grafeno Oxidado reduzido funcionalizado
FTO	–	Fluorine Tin Oxide (óxido de estanho dopado com flúor)
GO	–	Grafeno Oxidado (ou Óxido de Grafeno)
GQM	–	Grupo de Química de Materiais
η	–	Eficiência de conversão de potência

i.e	–	<i>Id est</i> (isto é)
ITO	–	Indium Tin Oxide (óxido de estanho e índio)
J	–	Densidade de corrente elétrica
J_{sc}		Densidade de corrente elétrica de curto circuito (“ <i>Short Circuit</i> ”)
λ	–	Comprimento de onda
L	–	Litro
μm	–	Micrometro
m	–	Metro
NIR	–	Near–InfraRed (infravermelho próximo)
NTC	–	Nanotubos de Carbono
Ω	–	Ohm
PDMS	–	Polidimetilsiloxano
PEN	–	Polietileno Naftalato
PET	–	Politereftalato de Etileno
PCBM	–	[6,6]–phenyl–C ₆₁ –butyric acid methyl ester ([6,6]–fenil–C ₆₁ –ácido butírico metil éster)
PC ₇₁ BM	–	[6,6]–phenyl–C ₇₁ –butyric acid methyl ester ([6,6]–fenil–C ₇₁ –ácido butírico metil éster)
PEDOT:PSS	–	Poly(3,4–ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) poli(3,4–etilenodioxítiofeno):poli(estireno sulfonato))
PIB	–	Produto Interno Bruto
R_f	–	Resistência de folha
R_s	–	Resistência em série (de dispositivos fotovoltaicos)
R_{shunt}	–	Resistência de shunt (= R_p , em dispositivos fotovoltaicos)
rGO	–	Óxido de Grafeno reduzido
SDBS	–	Dodecilbenzenossulfonato de sódio
Si	–	Silício

SI	–	Sistema Internacional de unidades
T	–	Transmitância óptica
TC	–	(filmes) Transparentes e Condutores (de eletricidade)
UFPR	–	Universidade Federal do Paraná
un. arb.	–	Unidade de medida arbitrária
UV	–	Ultravioleta
V	–	Tensão elétrica (ou sua unidade: volts)
V_{oc}	–	Tensão de elétrica de circuito aberto (“ <i>Open Circuit</i> ”)

SUMÁRIO

Resumo	ix
Abstract.....	x
Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xiv
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos	xv
 1 Introdução	 20
1.1 Alótropos do carbono	20
1.1.1 A grafite	22
1.1.2 O fulereno.....	23
1.1.3 Do grafeno ao óxido de grafeno	24
1.2 Polímeros conjugados	26
1.3 Materiais compósitos.....	29
1.4 Filmes transparentes e condutores (TCs)	31
1.5 Células solares orgânicas	34
1.5.1 Motivação para o uso de energia fotovoltaica.....	34
1.5.2 Princípios básicos dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos	38
2 Objetivos.....	46
3 Materiais e métodos.....	48
3.1 Síntese do óxido de grafeno	48
3.1.1 Caracterização do óxido de grafeno.....	49
3.2 Preparação da solução do compósito GO:PEDOT.....	50
3.2.1 Deposição da solução do compósito: ângulo de contato	51
3.2.2 Caracterização dos filmes compósitos	53
3.3 Técnicas de caracterização	53
3.3.1 Difratomia de raios X.....	53
3.3.2 Microscopia de força atômica	53
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura	53
3.3.4 Análises termogravimétricas	54
3.3.5 Espectroscopia no infravermelho	54

3.3.6 Espectroscopia Raman	54
3.3.7 Espectrofotometria ultravioleta e visível.....	54
3.3.8 Perfilometria de contato	54
3.3.9 Medidas de resistência elétrica: técnica das quatro pontas	55
3.3.10 Caracterização da estabilidade mecânica da resistência elétrica dos filmes compósitos ...	56
3.4 Construção dos dispositivos	57
3.4.1 Caracterização dos dispositivos.....	60
4 Resultados e discussões	62
4.1 Óxido de grafeno.....	62
4.2 Compósito GO:PEDOT.....	65
4.2.1 Influência da proporção GO/PEDOT	65
4.2.1.1 Efeito da diluição da solução de PEDOT:PSS	75
4.2.2 Efeito da Espessura	78
4.2.3 Efeito da Temperatura	80
4.3 Dispositivos.....	83
4.3.1 Influência da proporção GO:PEDOT no desempenho dos dispositivos.....	83
4.3.1.1 Dispositivos baseados em eletrodos de PEDOT:PSS (puro).....	89
4.3.2 Influência da temperatura de tratamento térmico do compósito GO:PEDOT no desempenho dos dispositivos	90
5 Conclusões	92
5.1 Sugestões de Trabalhos Futuros.....	94
Referências	95
Anexos.....	103

1 Introdução

O objetivo desse trabalho foi desenvolver um filme fino, transparente e condutor de eletricidade (TC) baseado em um compósito resultante da mistura de grafeno oxidado (GO) e do polímero conjugado poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS); além disso, o filme compósito foi aplicado como eletrodo transparente em células solares orgânicas. Este capítulo inicia com uma breve apresentação dos trabalhos historicamente mais relevantes para o desenvolvimento de cada um dos materiais separadamente. Segue-se a isso a conceituação de materiais compósitos, que precede a seção que exhibe o desenvolvimento de filmes TCs. Ao final, são apresentadas algumas características básicas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos: seu princípio de funcionamento, arquitetura das células bem como uma breve comparação com os dispositivos inorgânicos, além da correlação das diferenças entre essas duas classes de dispositivos e os aspectos econômicos e tecnológicos que motivaram esse estudo.

1.1 Alótropos do carbono

O carbono é o elemento de número atômico 6 e símbolo C [1]. Seu nome é derivado do latim: *carbo*, que significa “carvão” [2]. Dentre todos os elementos da tabela periódica o carbono é de longe o que mais tem despertado a curiosidade da comunidade científica. Essa afirmação se justifica por ser o único elemento que possui um ramo da Química – Orgânica – que se dedica exclusivamente seu estudo; de compostos que contém carbono, estritamente falando¹ [2]. Além disso, pode-se pensar que todo texto que fale sobre o carbono é um curioso exemplo de metalinguagem: um ser feito de carbono escreve, fazendo o uso de materiais baseados em carbono, sobre algo que realizou com carbono!

Alótropo, que deriva do grego *allos*, “outro”, e *tropos*, “maneira”, é o termo utilizado para designar diferentes materiais que são constituídos exclusivamente de um mesmo elemento [2]. Embora a primeira vista pareça contraintuitivo que materiais constituídos de um mesmo elemento possam ter características diferentes, deve-se notar que os átomos irão interagir com

¹ Embora existam compostos que contém carbono e não são, necessariamente, objeto de estudo da química orgânica, dentre esses, os exemplos extremos são os alótropos do carbono [3].

seus vizinhos dependendo de como a rede – ou vizinhança – se organiza. Um conceito importante para descrever a interação interatômica é o de orbital atômico, que pode ser entendido como a componente espacial da função de onda que descreve cada elétron² [4]. A mistura de orbitais atômicos é denominada hibridização de orbitais [4]. Orbitais híbridos possuem formatos e níveis de energia diferentes de seus orbitais atômicos constituintes [4]. Além disso, a hibridização é um conceito bastante útil para explicar tanto a geometria molecular quanto as propriedades das ligações químicas [4] e será bastante utilizado na discussão das diferentes formas alotrópicas do carbono nessa seção e também no estudo dos polímeros conjugados na seção seguinte.

A configuração eletrônica do carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$, que pode ser representada como sendo $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ [5]. Dessa forma fica evidente que seus dois elétrons mais internos formam um caroço fechado que não interage quimicamente [4]. Disso advém o caráter tetravalente do carbono: cada átomo possui quatro elétrons disponíveis para interagir com átomos da vizinhança.

A interação interatômica depende fundamentalmente da distância interatômica e da medida do ângulo sólido entre os átomos [4], pois disso dependem quais orbitais atômicos estarão hibridizados. A hibridização dos orbitais, por sua vez, dita tanto a dimensionalidade da simetria da rede quanto as propriedades macroscópicas do material [4]. Como uma analogia macroscópica ao fenômeno da alotropia pode-se pensar que utilizando tijolos idênticos é possível construir edificações totalmente diferentes em função de como se dá o empilhamento dos tijolos.

É longa a lista de alótropos do carbono. Dela fazem parte a grafite³, o diamante, os nanotubos de carbono (NTCs), os fulerenos e o grafeno. A Figura 1 a seguir apresenta esquematicamente como se dá o arranjo cristalino em cada um desses materiais. Nota-se das simetrias exibidas em cada arranjo que se justificam as denominações comumente empregadas na literatura, que classifica os fulerenos como zero-dimensionais, os NTCs como unidimensionais, o grafeno como bidimensional e grafite e diamante como tridimensionais

² Em Mecânica Quântica, o estado de um átomo, *i.e.*, o autoestado do Hamiltoniano atômico é aproximado por uma expansão de combinações lineares do produto anti-simetrizado das funções de onda que descrevem um elétron [4]. A componente espacial dessas funções é chamada de orbital atômico [4].

³ Existe uma confusão comum entre duas palavras homônimas (mesma escrita e fonética; porém com significados diferentes), “o grafite”, substantivo masculino oriundo do termo italiano “*graffito*”, que designa as artes feitas em paredes e espaços urbanos e que é comumente confundida com pichações. Já “a grafite”, substantivo feminino oriundo da alcunha “*graphit*”, termo técnico criado pelo mineralogista A. G. Werner no séc. XVIII para se referir ao material. Alguns livros de Ciências dos Materiais sugerem o termo “*grafita*” designar o alótropo do carbono. Por fim, alguns pesquisadores brasileiros defendem ainda o uso da expressão “o grafite” para essa finalidade. Como não há consenso, nesse trabalho, optou-se pela expressão “a grafite” para se referir ao material. A polêmica, no entanto, é pequena, uma vez que todas essas palavras possuem a mesma raiz etimológica, o grego *γράφειν*.

[5,6]. As diferenças em suas propriedades macroscópicas serão exploradas em detalhes a seguir no texto. Entretanto, é surpreendente que diferenças tão grandes como, por exemplo, a condutividade elétrica do grafeno e do diamante – cerca de 21 ordens de grandeza [7,8] – ou ainda a dureza da grafite e do diamante sejam, essencialmente, uma questão de geometria!

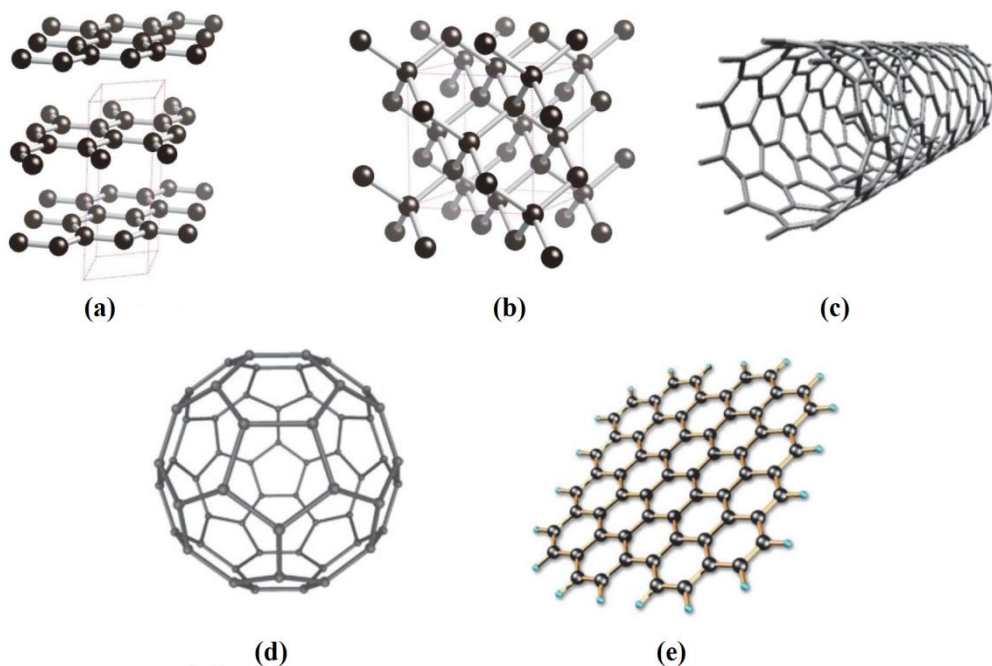


Figura 1. Representação esquemática do arranjo dos átomos de carbono na (a) grafite; (b) no diamante; (c) nanotubo de carbono; (d) fulereno C₆₀ e (e) grafeno.

Fonte: Adaptado de [11].

1.1.1 A grafite

Contextualizando cronologicamente o conhecimento humano sobre cada uma das formas alotrópicas do carbono utilizadas nesse trabalho, o mais antigo com o qual o homem se deparou é; provavelmente, a grafite [9]. Seu nome deriva do grego *γράφειν*, que significa “escrever” – outro exercício de metalinguagem – e seu primeiro uso conhecido remonta ao período Neolítico, especificamente à cultura Mariça, que 4000 anos antes de Cristo utilizava grafite em pinturas para decorar cerâmica [9]. Conforme representado na Figura 1(a), a grafite é constituída por folhas de grafeno sobrepostas [7]. Esses planos de carbono distam 3,35 Å uns dos outros e se mantêm unidos devido a uma atração fraca de van der Waals [10]. Cada uma dessas folhas consiste em um arranjo hexagonal⁴ de átomos de carbono, no qual cada átomo

⁴ Como este arranjo se assemelha a um favo de mel é comumente referido com *honeycomb*, em inglês. Porém a rede de Bravais subjacente é a triangular com dois átomos na base [10].

dista 1,42 Å de seus primeiros vizinhos [10]. A interação simultânea dos orbitais s , p_x e p_y entre átomos adjacentes forma uma ligação covalente simples (σ -bond⁵) enquanto a sobreposição dos orbitais não hibridizados p_z gera a ligação π , na qual os elétrons ficam mais delocalizados [10]. Essa configuração eletrônica é comumente referida como hibridização sp^2 [10]. A Figura 2 exibe, esquematicamente, a ligação dupla entre dois átomos de carbono.

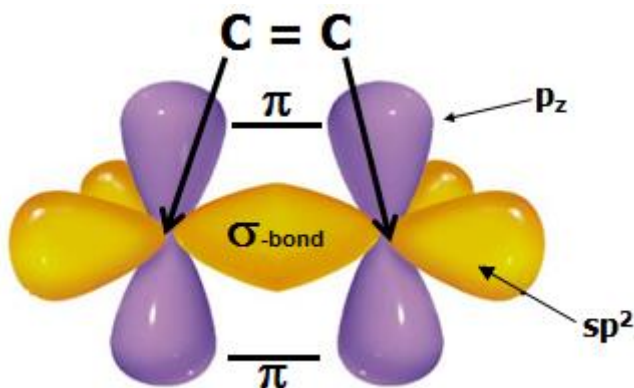


Figura 2. Representação esquemática de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. A sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 forma a ligação σ -bond e a fraca sobreposição dos orbitais p_z forma a ligação π .
Fonte: Adaptado de [83].

A delocalização eletrônica é responsável pelas propriedades de condutividade elétrica e térmicas da grafite [12]. Entretanto, dada a anisotropia entre as diferentes direções cristalinas da grafite, as propriedades de condução elétrica e térmica desse material também são anisotrópicas [12]. Devido ao fraco acoplamento entre as folhas de grafeno na grafite uma das suas principais aplicações é como material lubrificante, uma vez que elas estão livres para deslizar umas sobre as outras [12]. Outras aplicações desse material incluem camadas refratárias, baterias, siderurgia, lonas de freio, lápis entre outros usos [14,15].

1.1.2 O fulereno

O fulereno recebeu esse nome em homenagem ao renomado arquiteto Richard Buckminster Fuller, famoso por popularizar domos geodésicos em projetos arquitetônicos [16]. A existência dessa molécula já era prevista desde 1965 [17], mas foi sintetizado somente em 1985 por Harold Kroto, James R. Heath, Sean O'Brien, Robert Curl e Richard Smalley [18]. Mais tarde, em 1996, Kroto, Curl, e Smalley receberam o Prêmio Nobel em Química “por sua

⁵ Optou-se pelo uso do símbolo “ σ -bond” para designar a ligação química pois o símbolo “ σ ” será utilizado para representar a condutividade elétrica nos capítulos seguintes.

descoberta dos fulerenos” [19]. Dentre as mais diversas aplicações dos fulerenos, destaca-se o seu desempenho ímpar como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos [20]. Isso se deve tanto à sua faixa de absorção, que se possui valor apreciável ao longo da região visível do espectro eletromagnético quanto a transferência de carga ultrarrápida que ocorre entre polímeros e as moléculas de C_{60} [20]. Associa-se a isso ainda uma propriedade de transporte eletrônico razoável quando em filme fino [21] de forma que várias espécies de fulereno – C_{60} , C_{70} , e suas formas funcionalizadas⁶ – são extensivamente utilizados como material aceitador de elétrons nos dispositivos fotovoltaicos [21]. Por essas razões foi utilizada uma camada de fulereno C_{60} na aplicação proposta no presente trabalho [22].

1.1.3 Do grafeno ao óxido de grafeno

O grafeno é a forma alotrópica do carbono mais recentemente descoberta [7]. Esse feito, realizado em 2004 por Andre Geim, Kostya Novoselov e seus colaboradores causou uma verdadeira revolução na Ciência dos Materiais [23]. Afirmação que se sustenta pelo tremendo impacto de seus dois primeiros artigos sobre o tema: ambos os trabalhos tem atualmente⁷ mais de dez mil citações cada e figuram no rol dos cem artigos mais citados da história [23]. Embora trabalhos anteriores relatassem a obtenção e caracterização de flocos contendo poucas – e eventualmente uma – folhas de grafite [24,25], não se questiona o pioneirismo e a originalidade do trabalho de Geim e Novoselov, que receberam o Prêmio Nobel de Física de 2010 “pelos experimentos inovadores acerca do material bidimensional: grafeno” [26]. Devido à hibridização sp^2 anteriormente mencionada, os elétrons π são responsáveis pelas características extraordinárias do grafeno, tais como: uma mobilidade eletrônica maior que $15000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ à temperatura ambiente [27], valor 10^5 vezes superior ao do cobre [28], condutividade térmica de $5300\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ [29], é o material mais forte já testado, com uma resistência intrínseca à tração de 130 GPa [30] e um módulo de Young de 1 TPa [31], possui a propriedade de distribuir a força de um impacto mais rapidamente que qualquer material conhecido: a força é transmitida à uma velocidade de $22,2\text{ km s}^{-1}$ [32] valor dez vezes maior que o aço [33], possui transmitância superior à 96% na região visível do espectro eletromagnético [27], para citar algumas. Dadas as propriedades únicas do grafeno, as

⁶ [6,6]–fenil– C_{61} –ácido butírico metil éster (PCBM), [6,6]–fenil– C_{71} –ácido butírico metil éster (PC₇₁BM), etc. são versões modificadas dos fulerenos. Tais funcionalizações são geralmente empregadas com o intuito de possibilitar a solubilidade dessas moléculas.

⁷ Meados de Outubro de 2015.

aplicações propostas crescem a cada dia, e vão desde a eletrônica até a medicina. Diversos autores relatam seu uso em transistores, eletrodos transparentes, eletrônica orgânica, spintrônica, peles artificiais, biomicrorobótica, filtro de água, modulador óptico e muitos outros [23].

Com tantas perspectivas de aplicações tecnológicas do grafeno, as atenções se voltam para as questões relativas à sua produção. Embora exista uma profusão de técnicas utilizadas para obtenção de grafeno reportadas na literatura, cada uma ligeiramente modificada de uma publicação para outra, podemos destacar como sendo os principais métodos: (i) o *peeling* da grafite, que consiste em arrancar as folhas da grafite com auxílio de uma fita adesiva; (ii) a deposição química a vapor (CVD), que é a deposição de carbono sobre superfícies metálicas e (iii) a esfoliação da grafite, que consiste na oxidação das folhas da grafite, seguida de um processo de esfoliação no qual se obtém o grafeno oxidado (GO) e por fim, uma etapa de redução, obtendo assim o óxido de grafeno reduzido (rGO) [34].

Com o uso dos métodos de *peeling* e CVD pode-se obter monocamadas de grafeno com uma baixa quantidade de defeitos [34]. Apesar de atrelado à primeira técnica estar associado um baixo custo a contrapartida é o baixo rendimento de material frente às demais técnicas [34]. Com relação ao CVD, sua desvantagem é a necessidade de uso de substratos metálicos, além do alto custo envolvido [34]. Já a técnica de esfoliação da grafite, utilizada nesse trabalho e que será detalhada na secção 3.1 a seguir, alia as vantagens de baixo custo e alto rendimento com uma fácil processabilidade; porém, com a contraparte de gerar um material com elevado número de defeitos, tais como falhas ou lacunas no plano basal, a presença de heteroátomos no arranjo, ou ainda a presença de grupos funcionais ligados ao plano basal ou bordas das folhas [10], de modo que nem o rGO, nem tão pouco o GO podem ser considerados alótropos do carbono [10]. Além disso, esse grande número de defeitos do rGO costuma comprometer as propriedades desse material, de modo que sua performance – de condutividade elétrica, entre outras – não se compara à do grafeno obtido pelo método de *peeling* ou CVD [34]. Finalmente, as técnicas utilizadas para redução do óxido geralmente envolvem tratamentos térmicos a temperaturas elevadas, por longos períodos de tempo e à vácuo [10,34], isso quando não se faz o uso de compostos como a hidrazina, que além de altamente tóxico é explosivo [35].

Neste trabalho optou-se por trabalhar com a forma ainda oxidada do grafeno obtida pelo método de oxidação da grafite cristalina natural. Assim sendo, com o intuito de recuperarmos a condutividade elétrica do filme fino de GO optou-se por misturar sua dispersão em água com a solução aquosa de um polímero condutor, formando um compósito. Portanto, as principais motivações desse estudo são (i) o emprego de uma técnica de fácil processamento de grandes

quantidades de material, fato que implica em um baixo custo; (ii) o uso de materiais solúveis em água, aspecto que por sua vez é bem vindo tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico e (iii) a perspectiva de obter, caracterizar e aplicar novas propriedades do filme compósito em dispositivos multifuncionais.

A seção seguinte trata de polímeros conjugados e suas características básicas, principalmente àquelas que tangem o escopo desse trabalho. A sequência da introdução se dá com uma breve explanação sobre materiais compósitos. O “estado-da-arte” de filmes transparentes e condutores é apresentado a seguir, mostrando os avanços mais recentes da área e os trabalhos que influenciaram esse estudo. A introdução termina com a apresentação do conteúdo relativo ao funcionamento de células solares orgânicas, com ênfase às características exploradas nas aplicações propostas.

1.2 Polímeros conjugados

O termo polímero, deriva dos termos do grego *πολύς* (pólus, que significa "muitos") e *μέρος* (meros, que significa "partes"), e refere-se a uma molécula cuja estrutura é composta por várias unidades de repetição [36]. Os polímeros estão presentes desde o nosso código genético⁸ até as mais diversas aplicações tecnológicas [37]. Uma classe de polímeros de particular interesse nesse trabalho são os polímeros orgânicos conjugados, cuja característica básica é a alternância entre as ligações simples e duplas entre os átomos de carbono do “esqueleto” da cadeia polimérica [37], que portanto estão hibridizados na forma sp^2 [4,10,37]. Embora o carácter semicondutor e semi-metálico de alguns polímeros fosse reportado desde meados da década de 1950 [38–40] essa classe de materiais ganhou especial interesse após o trabalho de Hideki Shirakawa, Edwin J Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang e Alan J. Heeger, que em 1977 reportava uma alta condutividade do poliacetileno oxidado dopado com iodo [41], motivo pelo qual Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa receberam o Prêmio Nobel de Química do ano 2000, a rigor “pela descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores” [42]. A Figura 3 a seguir apresenta a estrutura química de alguns polímeros conjugados.

O motivo pelo qual dois ou mais átomos se ligam e formam uma molécula é que o valor da energia de ambos ligados é menor que quando separados [4,44,78]. No caso de materiais

⁸ O ácido desoxirribonucleico (DNA, um acrônimo em língua inglesa para *deoxyribonucleic acid*) é um polímero [48,49]!

inorgânicos, à medida que se adiciona mais átomos ao “sólido” forma-se uma estrutura cristalina, cuja configuração energética gera uma estrutura de bandas de energia [4,44,78]. Essas bandas são os estados eletrônicos disponíveis para que elétrons ocupem, tanto no estado fundamental quanto em estados excitados [4,44,78]. Nesse caso a banda de menor valor de energia é denominada banda de valência e a de maior energia é chamada de banda de condução [44,78]. Eventualmente, pode existir uma região na qual não existem estados possíveis para serem ocupados pelos elétrons, e essa região – energética – é denominada banda proibida (E_g – cujo sub índice faz referência à *bandgap*, termo empregado em língua inglesa). Dependendo da magnitude dessa região de banda proibida o material apresentará diferentes propriedades – macroscópicas – de condutividade elétrica [44]. É comum se referir a materiais metálicos como tendo uma sobreposição de bandas de condução e valência [44], ou ainda a banda de valência semipreenchida [44]; semimetais como tendo uma “pequena” sobreposição de bandas⁹ [4], semicondutores como materiais com um valor “pequeno” de E_g (“tipicamente” menor que 4 eV), e isolantes com valores mais “elevados” de E_g (“geralmente” maiores que 4 eV). Contudo, essa classificação é passível de críticas dada a imprecisão dos termos empregados: “pequenos”, “elevados”, “geralmente”, etc. Então, uma maneira mais precisa de classificá-los é via análise do comportamento da condutividade em função da temperatura. Nesse caso, metais e semimetais têm uma redução da condutividade com um acréscimo na temperatura, ao contrário de semicondutores, cuja condutividade aumenta com um acréscimo de temperatura. Já os isolantes não conduzirão independentemente da temperatura [44].

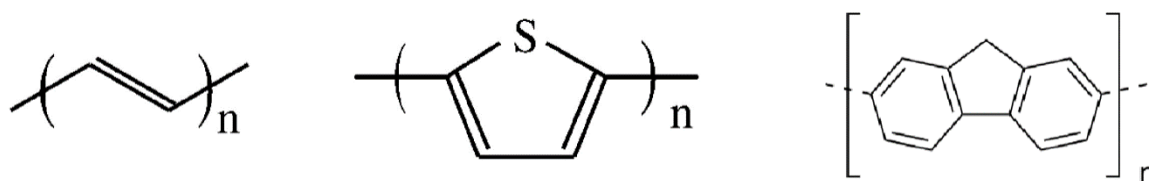


Figura 3. Representação esquemática da estrutura química do poliacetileno (direita); politiofeno (meio) e polifluoreno (esquerda).
Fonte: Adaptado de [43].

Uma vez que materiais poliméricos não possuem uma estrutura cristalina não se define uma estrutura de bandas de energia nesse contexto [45,47]. Porém, no caso de materiais moleculares ocorre um comportamento qualitativamente similar ao caso orgânico: duas moléculas se ligarão caso a energia do sistema no estado ligado for menor que das moléculas

⁹ Porém com o nível de energia de Fermi dentro de uma das bandas [4,44].

separadas [45]. Conforme mais moléculas se aproximem para formar um sólido molecular, teremos a formação de orbitais moleculares ligantes e antiligantes, cada um com uma dada densidade de estados disponíveis em energia [46]. Dessa forma, orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO¹⁰) é a equivalente topo da banda de valência no caso inorgânico [45,47]. O orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO¹¹) é a contraparte polimérica para o fundo da banda de condução [45,47]. Novamente, dependendo da sobreposição (ou não) das funções densidades de estados dos estados ligantes/antiligantes teremos uma região de energia proibida (ou não) [45,47]. Em função dos valores dessa banda de energia proibida se dará a classificação do polímero como condutor, semiconductor e isolante. A Figura 4 a seguir apresenta esquematicamente o comportamento das bandas de energia de semicondutores orgânicos, em função da adição de mais unidades básicas. Dessa análise qualitativa se observa que o valor de E_g diminui, pois o LUMO vai para valores de energia mais negativos¹². Ocorre exatamente o contrário com HOMO [45,47].

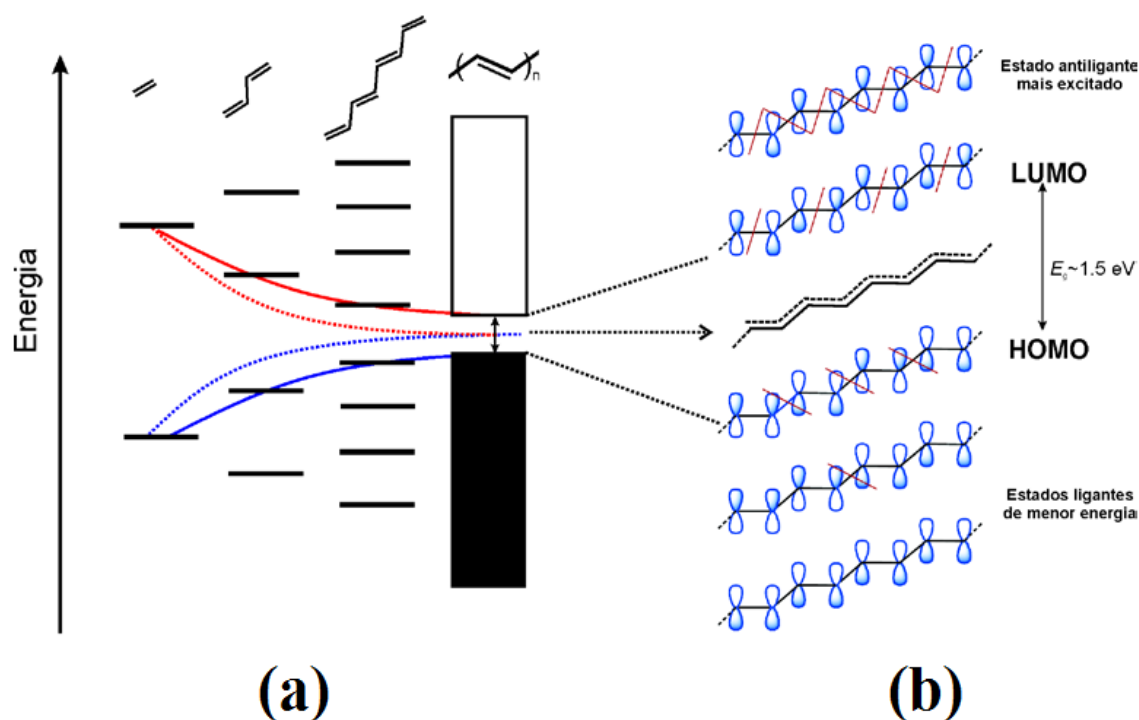


Figura 4. (a) Diagrama de estados eletrônicos para em função do aumento das unidades de repetição do poliacetileno. Linha pontilhada representa a variação da transição HOMO–LUMO no caso de inexistência da alternância de ligação simples/dupla e (b) representação dos orbitais moleculares do poliacetileno. Retas vermelhas correspondem a nós entre os orbitais atômicos.

Fonte: Adaptado de [47].

¹⁰ Acronismo em língua inglesa para *Highest Occupied Molecular Orbital*.

¹¹ Acronismo em língua inglesa: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

¹² Estados fundamentais ou excitados são estados ligados. Daí a convenção de a energia ser negativa.

A fim de ilustrar tanto a versatilidade dos materiais poliméricos quanto a importância dos conceitos anteriormente abordados podem-se comparar as características mais básicas dos polímeros utilizados na aplicação proposta nesse trabalho. Valendo-se de suas propriedades intrínsecas, foi escolhido um filme de politereftalato de etileno (PET). Esse material é amplamente utilizado na indústria de plásticos. Foi utilizado como substrato e suas qualidades são a boa transparência na região visível do espectro eletromagnético, flexibilidade, leveza e baixo custo. Com respeito de sua transparência, isso é devido ao seu alto valor de E_g , cerca de 5,3 eV [50] o que faz do PET um isolante elétrico. Já o polímero poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) tem um valor de E_g que vai de 1,4 a 2,5 eV dependendo da sobreposição das ligações π – ou ainda, o grau de conjugação – ao longo da cadeia polimérica [51]. Isso dá ao filme fino de PEDOT uma característica tanto semitransparente quanto semicondutora e ambas serão exploradas nas seções seguintes. Já o polímero poli[(9,9-dioctilfluoreno-2,7-diil)-co-bitiofeno (F8T2) que possui E_g na faixa de 2,4 eV [52], tendo portanto um caráter semicondutor, possui uma absorção óptica apreciável na região do azul (de 400 a 500 nm). Isso associado à sua propriedade de condução de buracos¹³ (material do tipo p) além de um alinhamento adequado de seu níveis de energia com o fulereno C₆₀ faz desse polímero um material ideal para aplicação na camada ativa – fotossensível – de células solares na estrutura de heterojunção em bicamada¹⁴ [53]. Outras propriedades desses materiais serão exploradas no capítulo 3.

1.3 Materiais compósitos

O termo compósito refere-se à união de dois ou mais materiais formando um novo, cujas propriedades são diferentes daquelas apresentadas pelos constituintes iniciais quando isolados [54], ou ainda quando se observa um comportamento sinérgico, ou seja, um reforço em uma ou mais propriedades dos materiais constituintes [54].

Ao final da seção 1.1 foi mencionado que o método de exfoliação da grafite, usado na obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO), produz um material cujas propriedades não são

¹³ Embora não se possa atribuir uma realidade física à ausência de um elétron num determinado arranjo cristalino, na ausência de um elétron a interação entre os íons da rede e os outros “n – 1” elétrons produz um efeito similar à presença de uma partícula de carga de magnitude igual a do elétron faltante, porém de sinal contrário. O buraco assim é uma *quasi*-partícula fermiônica [44]. Em materiais não cristalinos utiliza-se o mesmo conceito [45,46].

¹⁴ Esse tema será detalhado a seguir, na seção 1.5.

equivalentes às do grafeno obtido por *peeling* da grafite ou CVD, sobretudo do ponto de vista de condutividade elétrica. Dessa forma, vários autores têm reportado compósitos baseados em rGO, cuja performance é superior à desse material isolado, com isso, a possibilidade de aplicação desses materiais compósitos baseados em GO ou rGO como eletrodos tem despertado muito interesse e concentrado muitos esforços de pesquisa. O desempenho dos eletrodos propriamente ditos, obtidos por diversos grupos de pesquisa, será discutido na seção 1.4, que segue. Aqui ilustraremos algumas das diferentes abordagens utilizadas com a finalidade de obter compósitos baseados em GO ou rGO, tanto do ponto de vista dos diferentes materiais utilizados quanto do ponto de vista das diferentes técnicas empregadas.

Carolina F. Matos *et al.* obtiveram materiais (nano)compósitos multifuncionais fazendo o uso de uma matriz de borracha natural e misturando ora GO, ora rGO reportam resultados de reforço mecânico, uma diminuição na resistividade elétrica além de um retardamento no processo de degradação do material [55]. Visando uma aplicação em eletrodos transparentes, Vincent C. Tung *et al.* propuseram uma blenda entre GO e nanotubos de carbono, seguida de uma etapa de redução, que foi realizada fazendo o uso de hidrazina [56]. O filme fino desse compósito foi obtido pela técnica de centrifugação e seco a 150 °C. Haixin Chang *et al.* mostram uma funcionalização do óxido de grafeno com dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS) seguida de uma redução *in situ*, também fazendo o uso de hidrazina [57]. Nesse caso, o compósito foi obtido pela mistura de pequenas quantidades (menores que 1,6% em massa) de rGO funcionalizado, enquanto o filme fino do compósito também foi obtido por centrifugação e seco à temperatura de 150 °C. Xinkai Wu *et al.* utilizaram uma mistura de GO, SDBS, dimetilsulfóxido (DMSO) e PEDOT:PSS obteve melhor desempenho como eletrodo que o PEDOT:PSS puro [58]. Entretanto, esse compósito continha menos de 0,04% de GO (em massa). Além disso, seu filme foi também obtido por centrifugação e seco a 150 °C. Young G. Seol *et al.* desenvolveram uma técnica bastante elaborada de funcionalização do GO com fenil isocianato, seguido da redução do óxido de grafeno funcionalizado (fGO), novamente utilizando hidrazina [59]. Após essa etapa, o compósito era obtido pela mistura de fGO, DMSO e PEDOT:PSS e o filme foi depositado e seco nas mesmas condições dos trabalhos anteriores. Kiyong Jo *et al.* mostram uma maneira de reduzir – com hidrazina – o GO já misturado com PEDOT:PSS (10/1 em massa) [60]. Porém a maneira de obter o filme demanda mais etapas: filtragem da solução à vácuo, seguida da deposição em membrana de celulose, transferência

para o substrato de PET, tratamento de dopagem do filme resultante com cloreto de tionila¹⁵ e secagem à temperatura ambiente por várias horas afim de remover o dopante. Ching–Te Hsu *et al.* mostram um compósito entre nano partículas de prata, rGO e PEDOT:PSS [61]. Nesse trabalho, o GO é reduzido termicamente à temperatura de 1050 °C. Para dispersar as nano partículas e o rGO se faz necessário o uso de um solvente orgânico, o 1,2–diclorobenzeno. Após uma longa rota química, a blenda de rGO decorado com nanopartículas de prata e PEDOT:PSS é depositada por centrifugação e seca por 1 hora a 110 °C, tratada com DMSO e seca novamente.

Nesse trabalho a abordagem utilizada foi diferente da encontrada na literatura. O compósito estudado é baseado na mistura de GO – ao invés de sua forma reduzida – e PEDOT:PSS em meio aquoso. Isso implica em uma etapa a menos no processo de fabricação e o solvente utilizado não oferece riscos ao meio ambiente, característica desejável quando se pensa no uso em larga escala de determinada técnica. Por essa razão, também se evitou o uso de funcionalizações químicas do GO, adição de surfactantes, adição ou troca de solventes, o que também simplifica o processo de obtenção do compósito, além disso, simplifica a análise dos resultados bem como o entendimento sobre as propriedades básicas do compósito. Conforme será detalhado nos procedimentos experimentais, nesse trabalho optou-se pela técnica de deposição direta¹⁶ da solução aquosa do material compósito sobre os substratos. Essa técnica de obtenção dos filmes é mais compatível com técnicas de produção em larga escala, como impressão por jato de tinta e/ou rolo para rolo do que o processo de centrifugação. Por fim, a temperatura de secagem dos filmes utilizada nesse trabalho (80 °C) é praticamente a metade daquela utilizada na maioria dos trabalhos citados, o que configura uma vantagem do ponto de vista de escalabilidade da técnica. A seção a seguir compara os resultados das referências citadas aqui – e ainda outras – para dar um panorama geral do estado-da-arte. Os detalhes acerca da preparação do GO e dos compósitos GO:PEDOT são descritos nas duas primeiras seções do capítulo 3, respectivamente.

1.4 Filmes transparentes e condutores (TCs)

Materiais que aliam as propriedades de alta transmitância óptica numa dada janela do espectro eletromagnético – em especial a região visível – e boa condutividade elétrica são

¹⁵ SOCl₂ é um material altamente tóxico e corrosivo, geralmente é utilizado na produção de pesticidas agrícolas [62].

¹⁶ Comumente referida como “*drop casting*” na literatura.

conhecidos a mais de um século [63]. Atualmente, uma profusão de importantes aplicações tecnológicas, tais como sensores, células solares, LEDs¹⁷, dispositivos de comunicação e muitos outros [64], dependem desses materiais. Vários óxidos metálicos têm sido usados como filmes TCs, em particular a solução sólida de óxido de estanho e índio (ITO¹⁸) – tipicamente 90% índio e 10% estanho – tem sido extensivamente utilizado nas indústrias de *smartphones*, televisores baseados em LEDs e dispositivos similares [65], o que implicou num aumento de cerca de 900% no preço do elemento índio, num intervalo de menos de 7 anos [66]. Os principais problemas relacionados com os filmes de ITO são: (i) a escassez do elemento índio, que implica num alto custo, nesse ínterim, a realidade brasileira é ainda pior, pois não há aqui jazida considerável desse elemento [67]; (ii) o fato de que, geralmente esses filmes são rígidos e quebradiços, o que dificulta a aplicação em dispositivos flexíveis [65]; (iii) os métodos de fabricação de filmes de ITO de alta qualidade geralmente requerem procedimentos com alto vácuo, atmosfera controlada ou altas temperaturas [65], o que encarece ainda mais os dispositivos baseados em ITO e (iv) os átomos do elemento índio geralmente migram através do filme e através das outras camadas do dispositivo, prejudicando assim seu desempenho [65]. Dessa forma, a substituição dos eletrodos de ITO aparece como uma questão bastante discutida na literatura de eletrônica orgânica [65]. Filmes finos de ITO, tipicamente com espessura de 400 nm apresentam uma transmitância (T) média em torno de $T = 90\%$ no visível e uma resistência de folha¹⁹ (R_f) em torno de $R_f = 10 \Omega \square^{-1}$ [68]. Com esses números em mente, temos um crivo para dizer a partir de qual espessura – e consequentemente quantidade e custo – um material com desempenho similar e candidato a substituir o ITO passa a ser interessante.

Dadas as características dos filmes de GO:PEDOT podemos dizer que o compósito apresenta características que fazem dele um forte candidato para substituir o ITO como filme TC, pois como será apresentado a seguir no texto, pode-se chegar a valores similares de transmitância óptica e condutividade além de que é possível obter filmes flexíveis. H. Chang *et al.* demonstram a confecção de um filme fino do compósito constituído majoritariamente por PEDOT:PSS e pequenas quantidades de rGO funcionalizado apresentou uma transmitância em torno de $T = 70\%$ no visível e uma resistência de folha de $R_f = 100 \Omega \square^{-1}$. Além disso, os autores mostram uma excelente estabilidade mecânica das propriedades elétricas: utilizando

¹⁷ Acronismo em língua inglesa para “*Light Emitting Diodes*”.

¹⁸ Acronismo em língua inglesa “*Indium Tin Oxide*”.

¹⁹ O conceito de resistência de folha, as equações que concernem a essa variável bem como a técnica de medição serão detalhadas na seção 3.3, a seguir.

substratos de PET, os filmes do compósito exibem uma condutividade constante mesmo após 1000 *ciclos* de torção, enquanto os filmes de ITO que foram submetidos ao mesmo ensaio sofreram um decréscimo na condutividade de três ordens de grandeza. Praticamente a mesma estabilidade mecânica em ensaios similares (1000 ciclos de torção) é mostrada na referência [58], onde os autores compararam o desempenho de seu compósito constituído de uma matriz de PEDOT:PSS e pequenas frações de GO com os de filmes finos de ITO, ambos depositados em substratos de polietileno naftalato (PEN). O compósito apresentado por esses autores exibe $T \geq 80\%$ em toda região visível, além de uma condutividade elétrica (σ) em torno de $\sigma = 500 \text{ S cm}^{-1}$. Já o compósito proposto em [59] apresenta $T = 86\%$ a um comprimento de onda de 550 nm ($2,25 \text{ eV}$) e $R_f = 90 \text{ } \Omega \square^{-1}$. Essa abordagem consiste em adicionar uma pequena quantidade de rGO funcionalizado em uma matriz de PEDOT:PSS. Usando substratos de polidimetilsiloxano (PDMS) os autores mostram que é possível diminuir a resistência de folha do compósito em ensaios de estiramento do filme, de até aproximadamente 15%, valor a partir do qual ocorre uma falha mecânica e a resistência elétrica volta a subir abruptamente. Isso, segundo os autores, pode ser creditado ao alongamento de cadeias poliméricas, aumento o comprimento de conjugação do PEDOT:PSS. Além disso, o compósito exibe resistência de folha estável quando o filme é submetido a 55 *ciclos* de torção. Em [60] os autores mostram um filme de rGO:PEDOT – aqui usando uma quantidade predominante de rGO: cerca de 5 vezes a de polímero, em massa – que exibe $T > 65\%$ à 550 nm e $R_f \approx 900 \text{ } \Omega \square^{-1}$. Outros resultados de filmes TCs baseados na blenda entre derivados de GO e outros materiais são sumarizados no artigo de revisão de Xiao Huang *et al.* [69]. Porém, em praticamente todos os casos o grafeno é dopado, funcionalizado, reduzido quimicamente ou a altas temperaturas e em vácuo. Em vários outros casos, o filme apresenta uma baixa condutividade e é usado como camada auxiliar, transportadora de buracos e/ou bloqueadora de elétrons, dado o caráter de condução tipo p dos compósitos. Nessas situações o filme é utilizado sobre uma camada de óxido metálico (ITO ou similar) na montagem dos dispositivos – geralmente fotovoltaicos ou LEDs.

Neste trabalho monitoramos a transmitância óptica, resistência de folha e submetemos os filmes compósitos a ensaios de torção para que, ao final, pudéssemos comparar o desempenho dos compósitos propostos aqui com os que são encontrados na literatura. Os detalhes dos procedimentos utilizados na caracterização dos filmes compósitos de GO:PEDOT são apresentados na terceira seção do capítulo seguinte, enquanto os resultados obtidos são exibidos na seção 3.1. A seção seguinte entra nos detalhes da aplicação proposta.

1.5 Células solares orgânicas

1.5.1 Motivação para o uso de energia fotovoltaica

A matriz energética é um problema de praticamente todas as nações, pois, atrelado ao desenvolvimento econômico está o crescimento dos setores produtivo e de consumo e esses fatores acarretam em uma demanda crescente por energia. Com respeito da demanda, o consumo de energia global no ano de 2013 foi de mais de 158 PW h^{20} , sendo que a energia elétrica representa 18% desse total [70]. No mesmo período o Brasil consumiu cerca de 3 PW h dos quais a energia elétrica representa aproximadamente a mesma porcentagem [70]. Dentro dessa matriz energética, a dependência global de fontes não renováveis de energia é o fato mais preocupante, pois, problemas de diversas naturezas estão associados a essas fontes, tais como: (i) geopolítico, como no caso dos combustíveis fósseis ou nucleares [70]; (ii) ambiental, do ponto de vista do desmatamento quando se usa carvão vegetal [70], degradação do solo no caso de extração de carvão mineral e combustíveis fósseis [70], crescente emissão e concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, fruto da queima de combustíveis de diversos tipos [70], risco potencial de desastres como Chernobyl e Fukushima no caso da energia nuclear, entre outros.

Em 2011 86,7% da energia consumida mundialmente vinha de fontes não renováveis [70]. Embora à primeira vista o cenário brasileiro pareça mais animador, com a dependência de 58% da matriz energética de fontes não renováveis em 2012, esse número era de 51% em 1990 [70,71], ou seja, estamos abrindo mão da hegemonia renovável em nossa geração de energia. Além disso, como se pode ver na Figura 5, a principal fonte de energia elétrica no Brasil é hidroelétrica que, embora seja uma fonte renovável, possui sua contraparte negativa do ponto de vista ambiental dada a necessidade de extensas áreas alagadas e de enormes montantes de água armazenadas em barragens.

Esse cenário é bastante encorajador para a busca de fontes limpas de geração de energia elétrica, tal como a eólica e solar. Com relação ao potencial da energia solar a Figura 6 ilustra a área que se precisaria cobrir com uma célula solar de eficiência de conversão de potência (η^{21}) de $\eta = 21\%$ para suprir algumas demandas, tais como a alemã, europeia e mundial, utilizadas como exemplo [72]. Dispositivos com tais valores de eficiência já existem no mercado, e sua

²⁰ Peta Watts hora.

²¹ A definição precisa dessa grandeza virá a seguir no texto.

camada ativa é baseada em uma junção *pn* de silício [65]. O custo dos painéis baseados em silício é o principal empecilho à difusão dessa tecnologia – já disponível no mercado! – mundo afora e principalmente no Brasil. Note-se que a energia solar é responsável por cerca de 0,0035% da geração de energia elétrica brasileira (veja Figura 5). Globalmente a energia fotovoltaica corresponde a cerca de 1% da energia elétrica gerada [70]. As principais dificuldades na manufatura dos painéis de silício são a purificação do material, bem como o corte e polimento dos tarugos de Si [65].

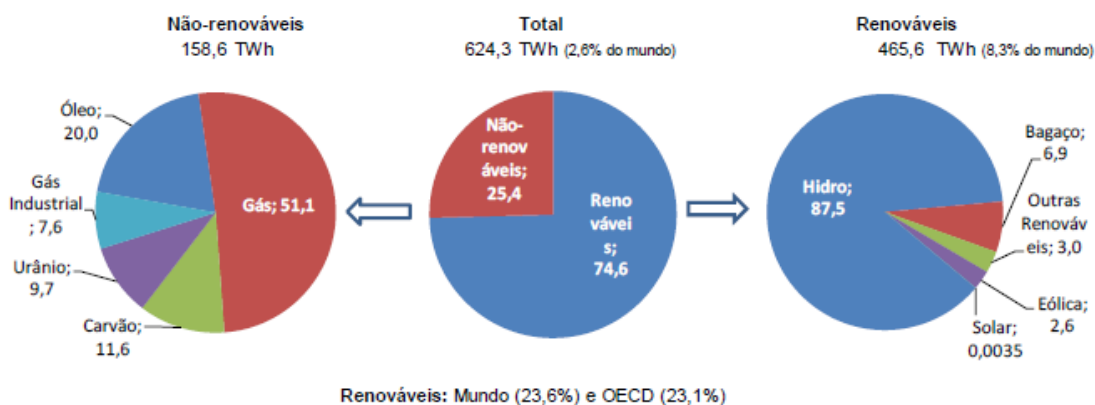


Figura 5. Oferta de energia elétrica no Brasil – 2014.
Fonte: Adaptado de [71].

O mapa solarimétrico, que exibe a disponibilidade média desse recurso a nível global é apresentado na Figura 6.

Para termos a dimensão dos custos dos dispositivos baseados em silício policristalino utilizando os valores praticados²² na venda de painéis típicos, temos: ao custo de $0,33 \text{ US\$ } W^{-1}$ [73], seriam necessários 10 PIBs²³ mundiais de 2014 [74] para cobrir a área de $300 \times 300 \text{ km}^2$ da Figura 6, que supriria a demanda global por energia elétrica, montante esse levando em conta apenas o custo dos painéis! Utilizando painéis de silício monocristalino o custo seria uma ordem e grandeza maior.

A Figura 7 traz um apanhado histórico dos recordes de eficiências de conversão de potências de dispositivos de diversos tipos que foram reportadas na literatura [76]. Dessa figura pode-se notar que embora as eficiências máximas dos dispositivos inorgânicos sejam superiores às de seus concorrentes orgânicos, essas últimas possuem o progresso mais acentuado na última década. Entretanto; as previsões mais realistas não projetam um mercado futuro no qual os dispositivos orgânicos ultrapassem seus concorrentes em eficiência, mas

²² Em meados de novembro de 2015.

²³ Produto Interno Bruto.

seguramente em custo–benefício. Dessa forma, não se espera que uma determinada modalidade de dispositivos necessariamente elimine suas concorrentes, sendo o cenário futuro mais provável aquele no qual diferentes tipos de materiais e dispositivos abranjam determinada fatia do mercado. Uma analogia é o mercado de automóveis: diferentes tipos de terrenos/usos/etc. demandam veículos com características diversas.

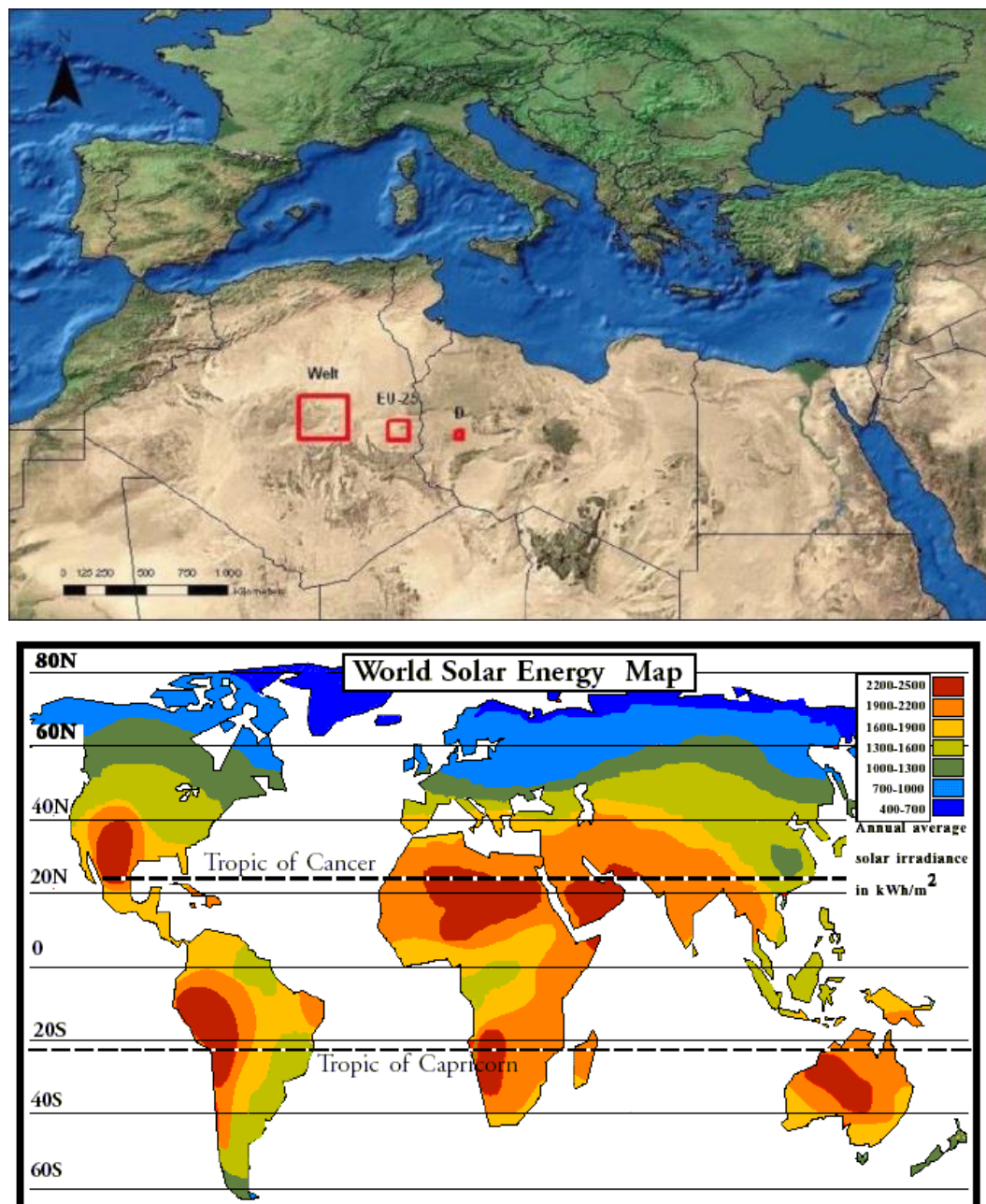


Figura 6. Em cima: Os quadrados vermelhos representam as superfícies totais necessárias de células solares que forneceriam a demanda de eletricidade para: Mundo ($18000 \text{ TW h a}^{-1}$, $300 \times 300 \text{ km}^2$), Europa (3200 TW h a^{-1} , $125 \times 125 \text{ km}^2$) Alemanha (600 TW h a^{-1} , $55 \times 55 \text{ km}^2$). Embaixo: Radiação solar global diária – média anual típica (kW h m^{-2} por dia).

Fontes: adaptados de [72,75].

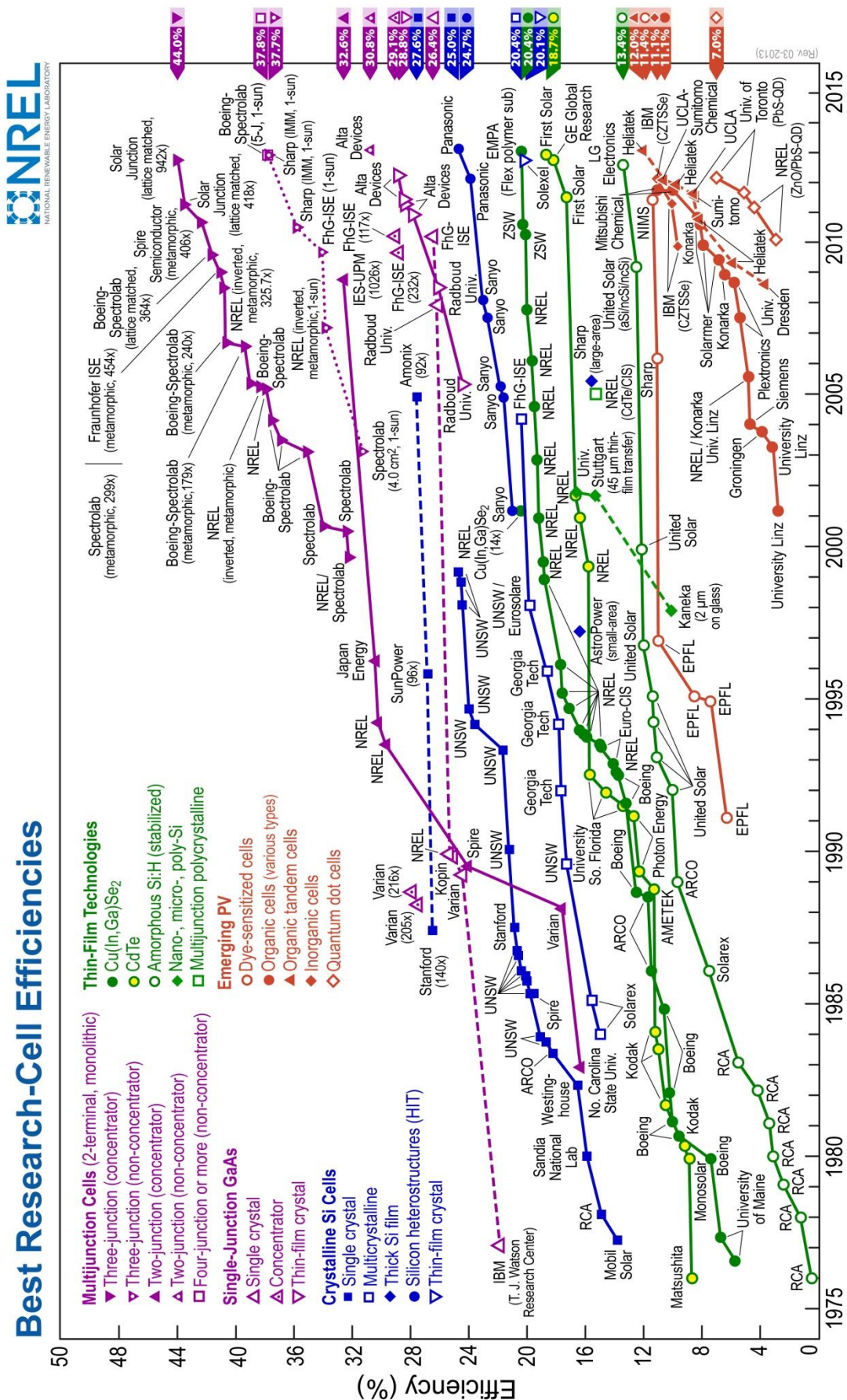


Figura 7. Linha do tempo das eficiências de células solares de diversos tipos reportadas na literatura.
Fonte: adaptado de [76].

1.5.2 Princípios básicos dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos

O princípio de funcionamento de células solares é o efeito fotovoltaico, que consiste na geração de tensão elétrica e/ou corrente elétrica a partir da exposição de determinados materiais à radiação eletromagnética. Esse efeito foi descoberto por Alexandre-Edmond Becquerel em 1839 [77].

Um dispositivo fotovoltaico, em sua versão mais simplificada, consiste em filme de um material semicondutor entre dois materiais condutores, sendo que pelo menos um desses condutores deve ser transparente à faixa de radiação que se deseja absorver. O material semicondutor funcionará como a “camada ativa”, que absorve a luz e gera portadores de cargas livres, caso a permissividade relativa do material semicondutor seja alta. Assim, o material é escolhido em função de seu valor de E_g , que deve estar de acordo com a faixa de radiação disponível [78]. A necessidade de um material semicondutor reside no fato de que um metal ao receber radiação com energia menor que sua função trabalho terá elétrons livres excitados que rapidamente termalizam, processo esse que acontece rápido o suficiente para inviabilizar qualquer possibilidade de coleta do portador de carga [78]. As camadas de condutores, no entanto, serão responsáveis pela coleta dos portadores oriundos dos estados excitados dos semicondutores da camada ativa, fazendo assim a conexão com o sistema de potência externo [78].

A excitação óptica em materiais orgânicos não gera portadores de cargas livres, mas sim promove elétrons para o LUMO, deixando um buraco no HOMO [47]. Esse par elétron–buraco é denominado éxciton [47]. Elétron e buraco se atraem devido à interação Coulombiana. Essa interação é descrita pelo potencial: $\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q}{d}$; então, nos materiais com baixa permissividade relativa (ϵ_r) a interação será mais forte. Esse é justamente o caso dos materiais poliméricos, que possuem, em geral $2 \leq \epsilon_r \leq 4$ [79], enquanto o silício cristalino (Si) possui $\epsilon_r = 11,68$ [80], com isso a energia térmica à temperatura ambiente – cerca de 25 meV à 300 K – por si só é responsável por dissociar os éxcitons no Si [44], enquanto é necessária uma energia maior para dissociar o éxciton nos materiais poliméricos, *e.g.*, uma região de campo elétrico mais intensa [81]. Isso faz dos dispositivos “monocamada”, *i.e.*, com um único material na camada ativa, relativamente ineficientes, devido principalmente às altas taxas de recombinação radiativa do par elétron–buraco (luminescência) [82,20].

A fim de aumentar a eficiência de dissociação dos éxcitons, Ching W. Tang propôs em 1986 uma célula solar em estrutura de “bicamada”, utilizando dois filmes polímeros com

diferentes valores de LUMO [82]. A dissociação é mais eficiente nessa estrutura, pois os elétrons tendem a migrar do material de LUMO mais alto para o material cujo LUMO é mais baixo, dessa forma essa estrutura é similar à junção *pn*, em dispositivos inorgânicos [82]. Nesse caso, é comum se referir ao material da camada ativa cujo valor do LUMO é maior como “doador de elétrons”, e ao material com menor LUMO como “aceitador” de elétrons [82]. Niyazi S. Sariciftci *et. al.* apresentaram em 1992 uma ideia similar, porém utilizando uma interface polímero/fulereno (C_{60}) [20]. Nesse caso o processo é ainda mais eficiente, dadas as características já citadas do C_{60} (vide seção 1.1.2) [20]. A Figura 8 (a) a seguir exhibe esquematicamente, a arquitetura de uma célula solar típica, em estrutura de bicamada. O alinhamento dos níveis de energia, bem como as principais etapas envolvidas no processo de conversão de fótons da luz solar incidente em corrente elétrica de saída são apresentados na Figura 8 (b) e (c), respectivamente.

Detalhando as etapas envolvidas na fotogeração, processo representado esquematicamente na Figura 8 (c): a luz solar precisa atravessar o substrato e o eletrodo transparente, processo no qual os mecanismos concorrentes são a reflexão e absorção de luz [84]. A luz precisa então ser absorvida pela camada ativa gerando éxcitons, que precisam ser dissociados gerando portadores de carga de sinais opostos. Nessa etapa os mecanismos de perda são a transmissão de luz para além da camada ativa e a recombinação dos portadores [84]. Os portadores que foram eficientemente dissociados precisam ser transportados através da camada ativa. Aqui novamente alguns canais de recombinação competem com a difusão das cargas [84]. Os portadores que difundirem de maneira eficiente nas camadas ativas precisam ainda ser coletados pelos eletrodos. Sendo o cátodo responsável por coletar os elétrons e o ânodo buracos, veja Figura 8 (b). Nessa etapa ainda pode ocorrer de os portadores serem coletados pelos eletrodos indesejados e, a fim de evitar essa coleção equivocada que geraria perda de fotocorrente, é necessário um alinhamento adequado dos níveis de energia de cada material [82,20,84]. Quando esse alinhamento não é alcançado naturalmente, dados os níveis de energia da interface doador/ânodo (ou aceitador/cátodo), se faz necessária a confecção do dispositivo contendo camadas adicionais, entre a camada ativa e os eletrodos. Essas camadas adicionais consistem em filmes finos de materiais que atuam como coletores de buracos (elétrons). Desses filmes esperam-se uma alta transmitância óptica, alta condutividade além de valores adequados de seus níveis de energia. Para o caso de coleção de buracos é comum o uso de um filme fino, tipicamente 40 nm, de PEDOT:PSS [85]. Já para a coleção de elétrons é comum o uso de fluoreto de lítio (geralmente menos de 5 nm), cálcio (10 nm) e ainda outros [84].

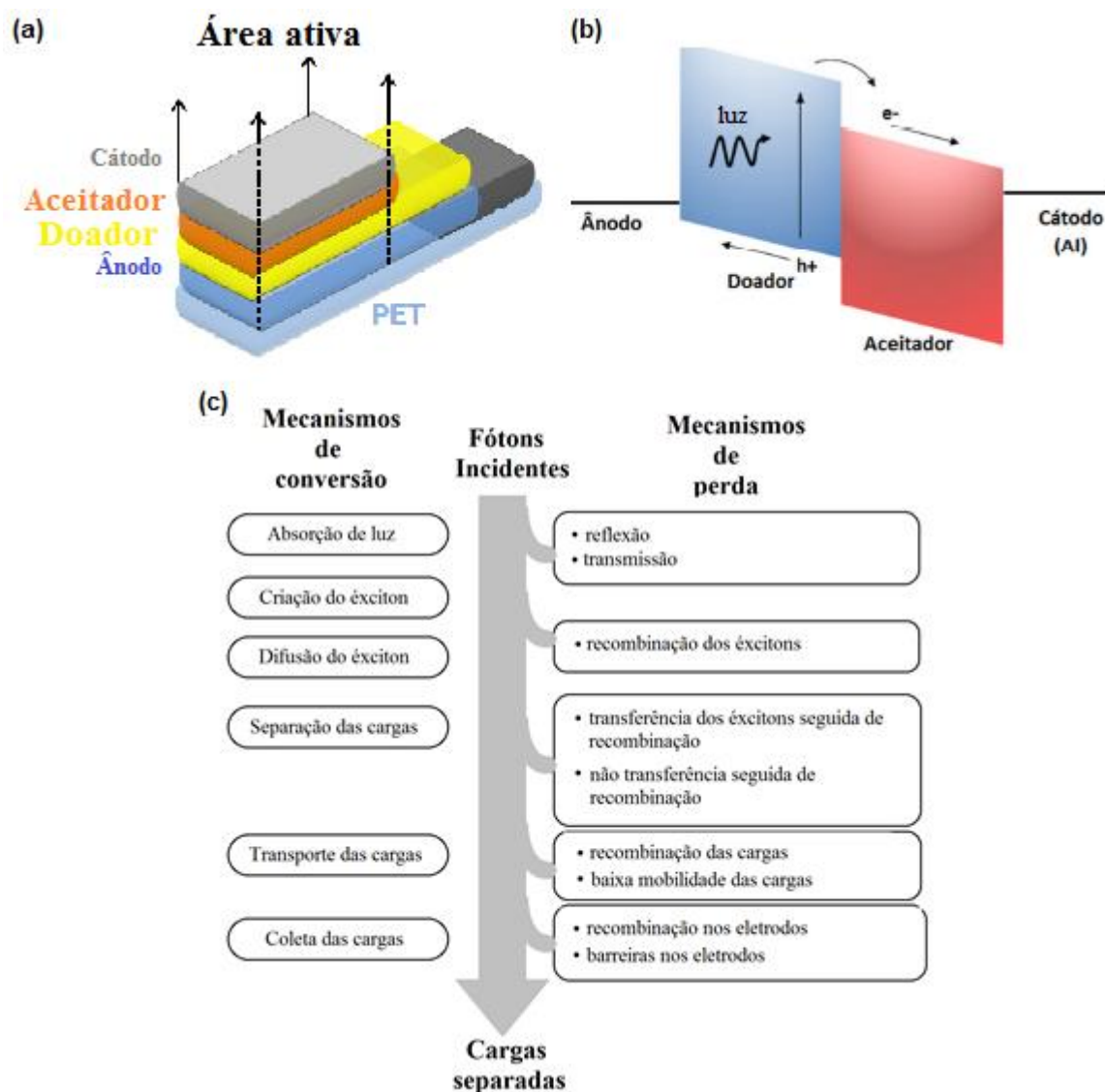


Figura 8. (a) Arquitetura típica da célula solar em estrutura de bicamada; (b) alinhamento dos níveis de energia no dispositivo e (c) principais mecanismos de conversão e perda no processo de fotogeração de cargas num dispositivo orgânico.

Fonte: adaptadas de [22,83,84]

A caracterização básica de células solares é feita com base na análise de sua curva característica, de densidade de corrente elétrica (J) em função da tensão elétrica externa aplicada (V), tanto no escuro quanto sob iluminação. Com respeito da iluminação utilizada, é comum utilizar uma lâmpada de xenônio alimentada por uma fonte de tensão elétrica que fornece uma potência tal que a intensidade luminosa será similar àquela que recebe do Sol em baixa atmosfera [83]. Além disso, utilizam-se filtros cuja absorção simula os efeitos médios de absorção da atmosfera [84]. A Figura 9 (a) a seguir exibe a convenção utilizada no fator de “massa de ar”²⁴, que é a razão entre a distância que a luz solar atravessa dentro da atmosfera

²⁴ “Air Mass (Global)” em inglês, daí o acrônimo “AM(G)”.

terrestre quando o Sol está em um determinado ângulo de elevação (α_s) e distância que atravessaria caso o Sol estivesse no zênite, ou seja: o índice “AM” é $\text{cosec}(\alpha_s)$ [78]. A Figura 9 (b) exibe o espectro solar que incide perpendicularmente do topo da atmosfera (AM 0) e também à nível do mar porém obliquamente, sob um ângulo de aproximadamente $48^\circ 20'$ (AM 1.5G) [78].

A Figura 10 (a) apresenta um exemplo real de curva tanto no escuro quanto no claro. Os detalhes referentes aos procedimentos experimentais utilizados na caracterização de dispositivos fotovoltaicos serão detalhados ao final do capítulo seguinte, na seção 3.5. Entretanto aqui se pretende explicar ao menos qualitativamente essas curvas.

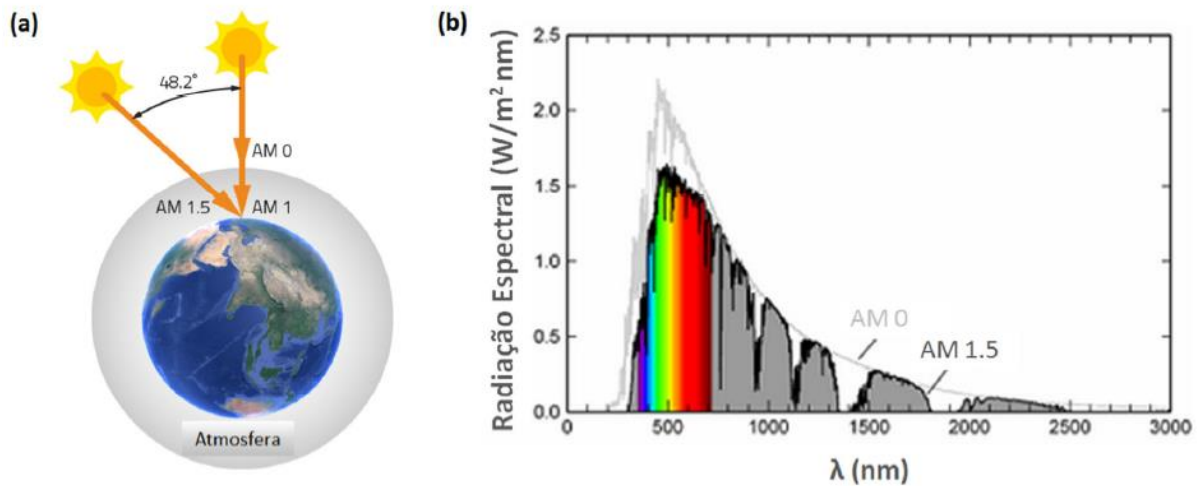


Figura 9. (a) Representações esquemáticas da convenção utilizada para calibração dos filtros AM 0, AM 1.0 e AM 1.5 e (b) Espectros de radiação AM 0 e AM 1.5.

Fonte: adaptado de [86,87]

Na região 1 do gráfico apresentado na Figura 10 (a) o dispositivo está sob tensão reversa, consome energia elétrica e apresenta fotocondutividade, funcionando assim como um fotodetector [78,88]. Na região 2, o dispositivo está na condição de curto circuito (sem tensão externa aplicada), e desse ponto se extrai a densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}^{25}) [78,88]. A condição de tensão direta aplicada, entre a região 2 e 3, o dispositivo fornece tensão e corrente elétrica [78]. Da região 3, onde o dispositivo encontra-se na condição de banda plana, extrai-se o valor de tensão de circuito aberto (V_{OC}^{26}) [84,88]. Por fim da região 3 a 4 e em diante o dispositivo volta a consumir energia elétrica. Esse é o regime de injeção de cargas, modo característico de operação de diodos emissores de luz [78]. O gráfico da Figura 10 (b)

²⁵ O sub índice vem de um acronismo em língua inglesa para “Short Circuit (current density)”.

²⁶ Acronismo em língua inglesa “Open Circuit (voltage)” no sub índice.

exibe qualitativamente uma representação esquemática de como ficam os níveis de energia em cada uma das situações, de 1 a 4 descritas acima.

Do gráfico mostrado na Figura 10 (a), que exibe o produto do módulo da densidade de corrente elétrica pela tensão externa aplicada, vemos que o ponto no qual o produto é máximo corresponde ao valor de densidade de potência elétrica máxima ($P_{máx}$) que se pode obter do dispositivo. Portanto, os valores de densidade de corrente e tensão referentes a essa potência máxima são denominados $J_{máx}$ e $V_{máx}$. A razão entre o produto $J_{máx}V_{máx}$ e $J_{sc}V_{oc}$, é denominado fator de preenchimento (FF^{27}), ou seja:

$$FF = \frac{J_{máx}V_{máx}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (01)$$

Essa quantidade indica percentualmente o quão próxima de uma curva de diodo ideal se está, que seria o caso onde $FF = 100\%$. Um dispositivo muito “resistivo” apresentará uma curva que muito se assemelhará a uma reta, nesse caso: $FF \approx 25\%$.

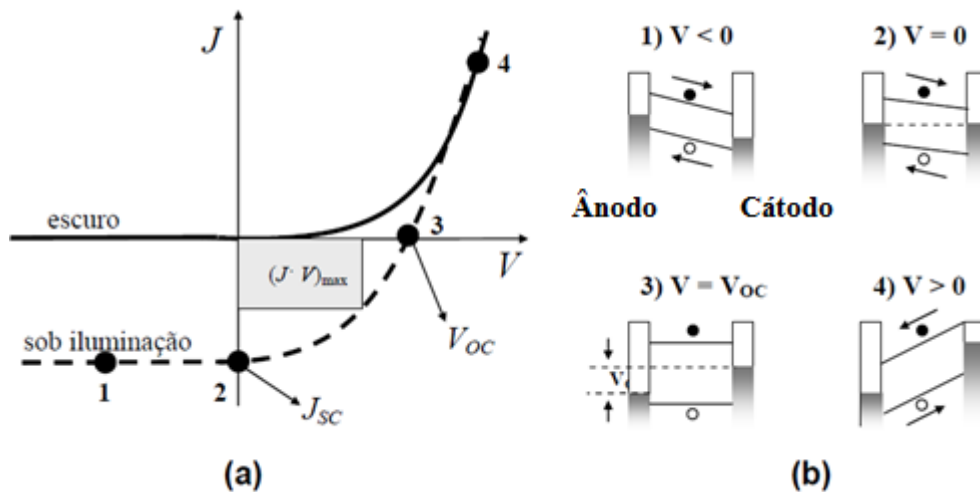


Figura 10. (a) Curvas da densidade de corrente *versus* tensão no escuro e sob iluminação, típicas de dispositivos fotovoltaicos e (b) efeito da tensão externa nos níveis de energia das camadas do dispositivo sob iluminação. Fonte: adaptado de [88].

Por fim, a eficiência de células solares é definida como a razão entre a densidade de potência elétrica que se pode extrair na condição de máximo e a densidade de potência luminosa incidente (P_{in}), ou seja:

²⁷ Do inglês “Fill Factor”.

$$\eta = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{in}} = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{I_0} \quad (02)$$

Além dessa caracterização básica e direta, que se obtêm diretamente das curvas $J(V)$ dos dispositivos, existe um modelo teórico bastante simples, porém muito útil para análise dos resultados de células solares, trata-se do “circuito equivalente” (CE). A aproximação feita nessa modelagem consiste em “simular” os efeitos dos diversos mecanismos concorrentes que ocorrem em um dispositivo fotovoltaico, imaginando-o como resultado da passagem de corrente elétrica por um circuito eletrônico constituído de elementos simples, tais como: resistores, diodos e *etc.* [88]. A vantagem que se obtém ao lançar mão desses CEs é que, ao menos qualitativamente, essa análise fenomenológica pode ajudar a inferir sobre o que ocorre em situações intrincadas, onde é difícil endereçar *à priori* determinados efeitos às suas causas [84,88,89]. A Figura 11 (a) apresenta o CE baseado em um diodo. Existem CEs mais elaborados, com dois ou mais diodos onde, cada um deles é usado para explicar uma interface diferente, por exemplo [84]; porém, esses modelos dificultam a análise física do problema e também o seu tratamento matemático [84], além disso, não possuem suficiente generalidade para modelar uma vasta gama de classes de dispositivos fotovoltaicos, como o é o caso da modelagem mais simples, baseada no CE de um diodo [78,88,89].

Nesse diagrama de CE, a fonte de corrente elétrica I_L alimenta ao sistema e é devida ao efeito fotovoltaico, um diodo D é o responsável pela dependência não-linear de $J(V)$, além disso existe um resistor em série R_S e outro em paralelo R_P (comumente referido como “resistência de shunt” R_{shunt} , na literatura) [78].

A Figura 11 (b) exibe o efeito da resistência em série e a parte (c) da resistência em paralelo. Matematicamente, define-se a R_S como sendo o inverso da derivada da densidade de corrente com relação à tensão, na condição de banda plana e R_{shunt} como sendo o inverso da mesma derivada, mas na condição de curto-circuito [78], ou seja:

$$R_S = \left(\frac{dJ}{dV} \right)^{-1}_{V=V_{oc}} \quad (03a)$$

$$R_{shunt} = \left(\frac{dJ}{dV} \right)^{-1}_{V=0} \quad (03b)$$

Fisicamente, R_S está intimamente correlacionado com mecanismos de perda associados a processos de: (i) perda de energia em forma de calor ao longo dispositivo [78,88]; (ii) armadilhas e/ou barreiras [78] e (iii) efeitos da condutividade elétrica das camadas do

dispositivo [78,89]. Essa última correlação será extensivamente abordada na aplicação proposta nesse trabalho, conforme será visto na seção 4.2. R_{shunt} por sua vez, está correlacionado fisicamente com processos de perda de portadores devidos a efeitos de recombinação excitônica [78]. Da Figura 11 (b) e (c) vemos que o caso de um fotodiodo ideal será aquele no qual $R_s = 0$ e $R_{shunt} \rightarrow \infty$.

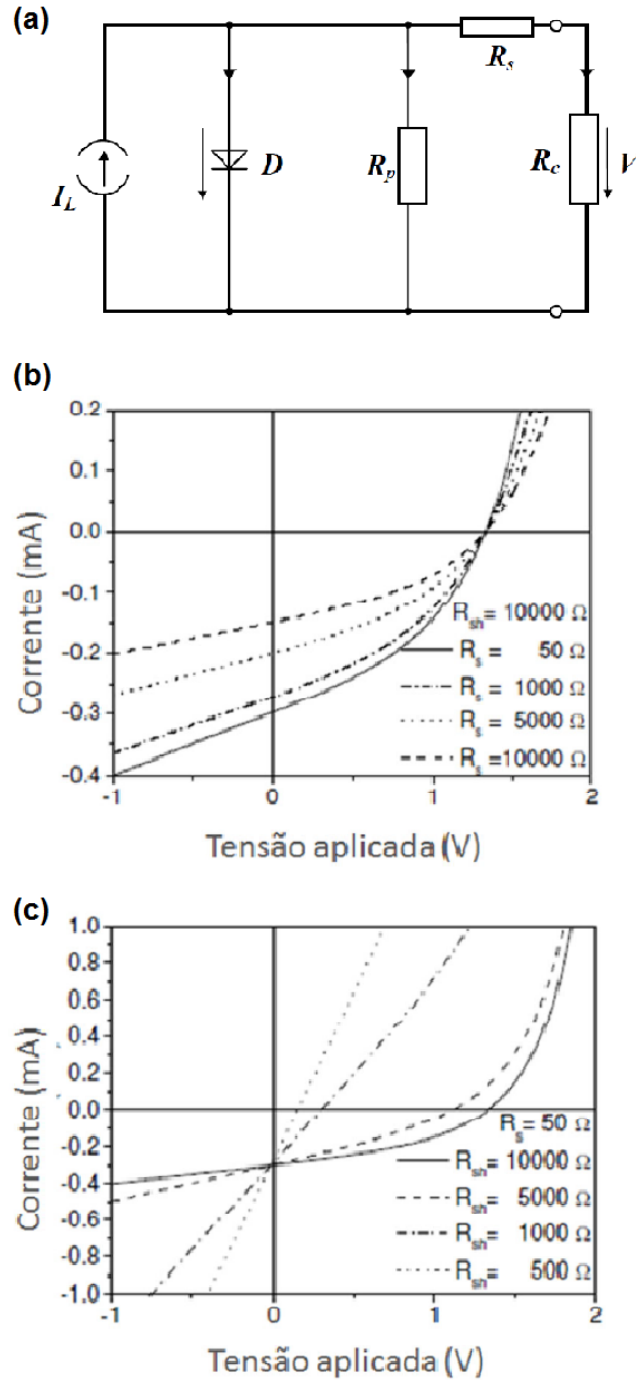


Figura 11. (a) Diagrama de circuito equivalente para um dispositivo fotovoltaico baseado no modelo de um diodo. Curvas corrente *versus* tensão simuladas, exibindo o efeito da (b) resistência em série e (c) resistência em paralelo (shunt).

Fonte: adaptado de [88,85,90].

Uma vez que maiores eficiências dos dispositivos estão intimamente ligadas a menores resistências em série destes, e por sua vez essas menores resistências internas estão correlacionadas com maiores valores de condutividade dos eletrodos o objetivo é obter o eletrodo mais condutor possível. Como no presente caso o eletrodo investigado será a janela de entrada de luz na célula solar, ele deve ser o mais transparente possível. Também se espera que seja baseado em materiais de baixo custo e fácil processamento, dado que o filme em questão é candidato a substituir os eletrodos de ITO, para que aí sim, a célula solar orgânica possa competir em custo-benefício com suas concorrentes inorgânicas, com a possibilidade de se obter dispositivos flexíveis, o que configura uma vantagem da eletrônica orgânica. O próximo capítulo destaca os objetivos mais específicos desse trabalho, o seguinte detalha os procedimentos experimentais. O capítulo 4 revisita as discussões motivadas nessas seções de introdução, exibindo os desempenhos obtidos aqui e comparando-os com os da bibliografia apresentada.

2 Objetivos

Esse trabalho teve por objetivo obter, caracterizar e aplicar filmes finos, condutores de eletricidade, transparentes e flexíveis baseados em soluções aquosas de compósitos oriundos da mistura da dispersão em água de óxido de grafeno e da solução aquosa de PEDOT:PSS.

As matérias-primas utilizadas são oriundas de *commodities*: grafite natural cristalina no caso do óxido, hidrocarbonetos no do polímero. Por essa razão se vislumbra um produto final de baixo custo. Esse é um dos principais pré-requisitos que um material candidato a substituir o ITO deve satisfazer, conforme visto na seção 1.4. Além de que, nesse ínterim, de substituição de óxidos metálicos, o quesito flexibilidade abre novos leques do ponto de vista de aplicações.

A técnica utilizada para obtenção do grafeno oxidado foi a oxidação química da grafite cristalina, seguida da exfoliação do óxido da grafite. Essa rota de obtenção oferece diversas vantagens frente às técnicas concorrentes. Dentre essas vantagens, destacam-se: (i) a fácil escalabilidade, pois não são necessários tratamentos térmicos, uso de alto vácuo ou qualquer intrincado aparato experimental; (ii) o fato de o produto final, óxido de grafeno, ser uma dispersão aquosa. Característica bem-vinda do ponto de vista ambiental.

Optou-se por trabalhar com a versão oxidada do grafeno (GO) ao invés de sua forma reduzida (rGO) pelas seguintes razões: (i) com o uso da técnica de obtenção de óxido de grafeno à partir da grafite natural, empregada nesse trabalho, se faz necessária uma etapa a mais para obter o material na forma reduzida, *i.e.*, obtêm-se rGO à partir do GO, então o emprego direto de GO simplifica o processo de síntese. Ainda sobre esse ponto, técnicas de redução demandam procedimentos de difícil escalabilidade, tais como tratamentos térmicos a temperaturas elevadas; uso de câmaras de vácuo, emprego de materiais tóxicos e/ou explosivos como a hidrazina, por exemplo; (ii) a dispersão de GO em água é bastante estável²⁸, ao contrário daquela de rGO, que precipita em questão de horas. Dessa forma, para obter uma boa dispersão de rGO se faz necessário o emprego de outros solventes que não água, etapa também indesejada do ponto de vista ambiental; (iii) na literatura existem vários exemplos do uso do rGO; porém, poucos trabalham reportam o uso do GO, dessa forma um trabalho nessa última linha se mostra mais atraente do ponto de vista de uma contribuição original.

Um das preocupações ao longo de todo o desenvolvimento do trabalho foi o emprego de técnicas compatíveis com processos de fabricação em larga escala. Dessa forma a obtenção

²⁸ Verificou-se que o material se mantém bem disperso meses após a síntese.

da solução aquosa do compósito GO:PEDOT foi feita da maneira mais simples possível: através da mistura direta dos dois componentes em meio aquoso, sem o uso de materiais surfactantes ou dopantes. Outra abordagem desse trabalho, que não é comum na literatura, é o estudo e a caracterização de compósitos com maiores quantidades de óxido de grafeno que de polímero. A obtenção dos filmes compósitos, feita pela deposição direta da solução sobre o substrato, segue a mesma linha de raciocínio. As etapas de secagem e posteriores tratamentos térmicos foram feitos a temperaturas baixas se comparadas às encontradas na literatura, e sem o emprego de câmaras de vácuo. Esses pontos configuram as contribuições originais mais relevantes desse trabalho. Os materiais e os métodos utilizados em outros trabalhos para a mesma finalidade foram descritos na seção 1.3. Os detalhes dos procedimentos experimentais são abordados no capítulo seguinte.

Por fim, nesse trabalho, a proposta de aplicação é utilizar os eletrodos confeccionados aqui como anodos em células solares orgânicas oferecendo assim uma prova de conceito da viabilidade de aplicação dos materiais compósitos propostos aqui. Os detalhes dos procedimentos experimentais são detalhados ao final do capítulo seguinte.

3 Materiais e métodos

Este capítulo aborda inicialmente a síntese do óxido de grafeno, que precede a seção que detalha os procedimentos de obtenção da solução do compósito GO:PEDOT e a caracterização dos filmes finos baseados nessas soluções. Também serão apresentados os métodos de confecção e caracterização dos dispositivos fotovoltaicos, nos quais os filmes compósitos foram aplicados como eletrodos. No decorrer do texto serão apresentadas justificativas para a escolha de alguns parâmetros utilizados nas técnicas empregadas, bem como comentários que explicam desde os princípios físicos que regem os fenômenos explorados aos mecanismos presentes nos diversos aparatos empregados nos procedimentos experimentais.

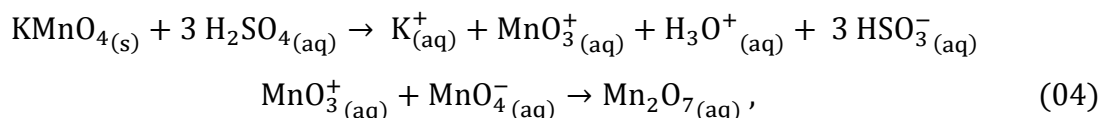
3.1 Síntese do óxido de grafeno

A grafite mineral cristalina utilizada (Graflake 99850) é comercializada pela empresa Nacional de Grafite e é composto por 99,84% de carbono segundo o fabricante²⁹. A ligação química entre as folhas da grafite é do tipo Van der Waals, portanto dependente da distância interlamelar [10]. Dessa forma, a oxidação química da grafite é realizada com intuito de introduzir grupos funcionais entre essas folhas, aumentando assim a distância interlamelar o que implica na diminuição da força da ligação e torna possível a separação das folhas [10]. A técnica empregada na obtenção do óxido de grafite é comumente chamada de “método Hummers – modificado de oxidação da grafite”. Foi reportada pela primeira vez por Willian S. Hummers Jr. e Richard E. Offeman em 1958, e recebeu algumas modificações ao longo dos anos [10,91,92].

O processo de oxidação consiste em misturar 2,0 g da grafite e 1,0 g de nitrato de sódio (NaNO_3), 46,0 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 6,0 g de permanganato de potássio (KMnO_4). A adição de NaNO_3 é feita com a finalidade de ser um material intercalante, enquanto que H_2SO_4 e KMnO_4 interagem conforme representado na equação química (04), formando o

²⁹ <http://www.grafite.com/>

composto heptóxido de dimangânês ou óxido de manganês (VII) (Mn_2O_7) que tem a função de oxidar a grafite [10].



Após processos de filtragem e secagem o sólido obtido é o óxido de grafite. A separação das folhas do óxido de grafite é realizada adicionando-se 1,0 mL de H_2O para cada 1,0 mg de óxido de grafite que se deseja dispersar. Submete-se então essa mistura a um banho de ultrassom, seguido de um processo centrifugação. O material resultante ao final de todos os procedimentos previamente descritos é o óxido de grafeno (GO) [54]. A concentração do óxido de grafeno em água ($\text{GO}:\text{H}_2\text{O}$) obtida é de $15 \mu\text{g L}^{-1}$. A Figura 12 ilustra esquematicamente o processo, bem como apresenta fotografias dos compostos em alguns estágios.

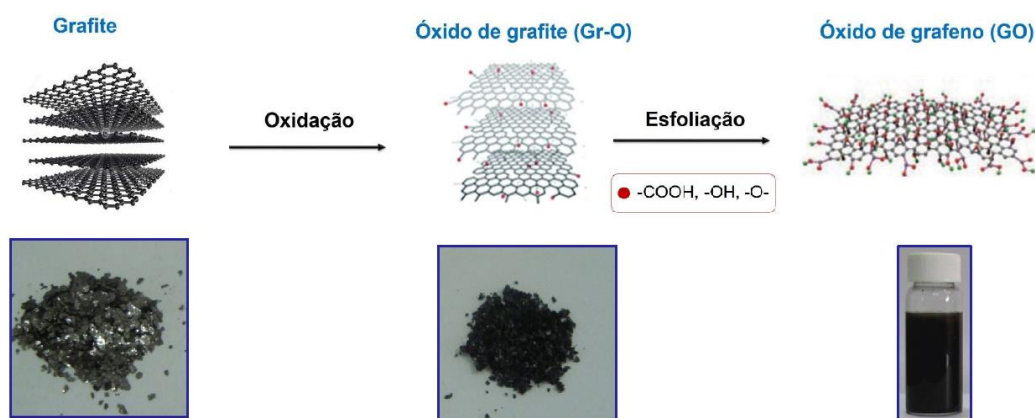


Figura 12. Representação esquemática da rota de obtenção de óxido de grafeno partindo da grafite cristalina e fotografias dos materiais em cada etapa.
Fonte: adaptado de [54,93]

3.1.1 Caracterização do óxido de grafeno

O próximo capítulo iniciará apresentando a caracterização básica de filmes finos de óxido de grafeno. Essa caracterização foi realizada com o intuito de demonstrar que de fato trabalhou-se com a forma oxidada do grafeno, além de atestar tanto a ausência de artefatos quanto a reprodutibilidade da técnica de obtenção aqui empregada, uma vez que o método adaptado pelo Grupo de Química de Materiais (GQM) difere em algumas nuances daquelas comumente reportadas na literatura. As técnicas empregadas nessa caracterização, assim como as que foram aplicadas aos filmes dos compósitos $\text{GO}:\text{PEDOT}$ e por fim àquelas utilizadas para

caracterizar os dispositivos perfazem a continuação e desfecho do presente capítulo. Todos os procedimentos de síntese e caracterização do óxido de grafeno foram realizados em colaboração com a Doutora. Carolina Ferreira de Matos, nas instalações do GQM, do Departamento de Química da UFPR, sob a orientação do Professor Doutor Aldo José Gorgatti Zabin.

3.2 Preparação da solução do composto GO:PEDOT

O polímero condutor utilizado com o intuito de aprimorar as propriedades elétricas do óxido de grafeno foi o poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), que é comercializado pela empresa Sigma Aldrich. O PEDOT é responsável pelo mecanismo de condução elétrica enquanto que o PSS é adicionado ao sistema apenas para tornar a mistura solúvel em água [85]. A Figura 13 (a) e (b) mostram as fórmulas estruturais desses polímeros. As concentrações dessa solução aquosa são de $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $800 \mu\text{g mL}^{-1}$ para PEDOT e PSS, respectivamente [22,85]. Os dois polímeros geralmente interagem formando uma estrutura de núcleo–concha com uma parte central de PEDOT e um invólucro de PSS [85]. A representação esquemática dessa estrutura é apresentada na Figura 13 (b).

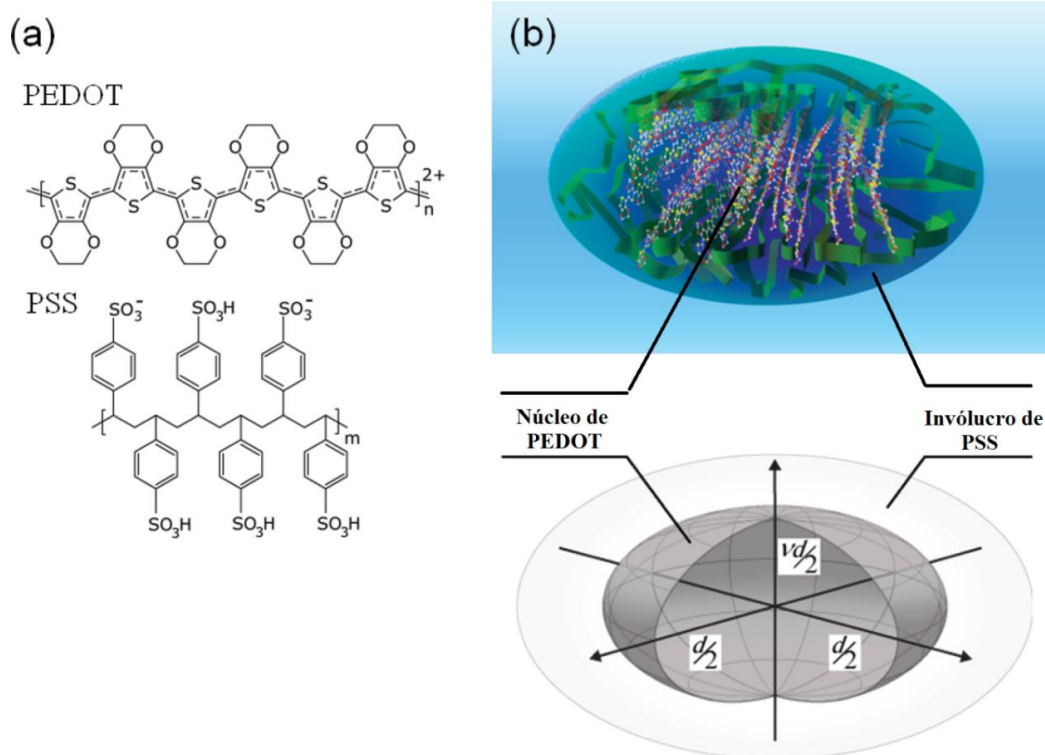


Figura 13. (a) Fórmulas estruturais dos polímeros PEDOT e PSS, separadamente. (b) Modelo estrutural da estrutura formada por esses polímeros.
FONTE: adaptado de [113].

As misturas de GO e PEDOT foram obtidas pela simples adição de 3 mL da dispersão de GO e definidos volumes da solução de PEDOT em ampolas de 4 mL de capacidade e deixando a mistura sob forte agitação ao longo de 24 horas. A Tabela 1 a seguir exibe as diferentes proporções entre a dispersão de GO em água e a solução aquosa de PEDOT:PSS utilizadas, também apresenta a razão GO/PEDOT em massa para cada caso. Nessa tabela, o índice percentual que acompanha o nome dado a cada compósito é referente a proporção em volume da solução de PEDOT:PSS para a dispersão de GO.

Os filmes finos de GO:PEDOT³⁰ foram obtidos depositando-se a solução diretamente sobre os substratos de PET e foram secos em condições ambientes. Tratamentos térmicos foram posteriormente realizados com o uso de placas de aquecimento em atmosfera ambiente à temperatura de 80 °C.

Tabela 1: Nome dado a cada compósito, volume de GO:H₂O e PEDOT:PSS:H₂O misturados e a razão em massa dos materiais GO/PEDOT.

Compósito	Volume de GO na mistura (μL)	Volume de PEDOT:PSS na mistura (μL)	Razão em massa (GO/PEDOT)
GO:PEDOT(0,1%)	3000	3	29,2
GO:PEDOT(0,5%)	3000	15	5,83
GO:PEDOT(1,0%)	3000	30	2,92
GO:PEDOT(5,0%)	3000	150	0,60
GO:PEDOT(10,0%)	3000	300	0,30
GO:PEDOT(20,0%)	3000	600	0,15

3.2.1 Deposição da solução do compósito: ângulo de contato

Quando a deposição da solução era feita em substratos de vidro ou quartzo o processo corria bem. No entanto, a deposição sobre substratos plásticos se mostrou mais problemática. Ocorre que o plástico utilizado, um filme de 0,2 mm de espessura de politereftalato de etileno (PET), comercializado pela empresa Delta Technologies, apresentou caráter hidrofóbico, o que dificulta a deposição de soluções aquosas.

A razão de isso acontecer é a grande tensão superficial entre sólido e líquido e fica tão mais evidente quanto maior for o ângulo de contato formado entre um substrato – em posição

³⁰ A sigla “PSS” será omitida por brevidade.

vertical – e uma pequena gota nele depositada. O formato da gota é determinado pelo equilíbrio termodinâmico entre as três fases: substrato (sólido), gota (líquido) e atmosfera (gasoso), e pode ser descrito pela equação de Young [96]:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta_c = 0, \quad (05)$$

Onde γ_{SG} é a energia interfacial sólido–gasoso, γ_{SL} é a energia interfacial sólido–líquido, γ_{LG} é a energia interfacial líquido–gasoso (ou tensão superficial) e θ_c é o ângulo de contato. θ_c é a variável mais fácil de acessar experimentalmente, e por si só diz muito sobre a molhabilidade de uma determinada superfície por um dado líquido.

A maneira usual de estimar o ângulo é tirar uma fotografia da gota e determinar θ_c com auxílio de softwares [96]. $\theta_c = 0^\circ$ indica uma superfície “perfeitamente molhável”³¹, $0 < \theta_c < 90^\circ$ é característico de uma superfície “predominantemente molhável”, quando $90 \leq \theta_c < 180^\circ$ a superfície é dita “predominantemente não–molhável” e no extremo de $\theta_c = 180^\circ$ diz-se “perfeitamente não–molhável” [97]. Em geral, é mais comum trabalharmos nos dois regimes intermediários [97].

Na literatura, encontram-se sugestões para minimizar o ângulo de contato de duas maneiras diferentes: (i) uma modificação da solução, com o uso de surfactantes e/ou aditivos ou (ii) um tratamento da superfície do substrato – ou ainda ambos [96,97]. Neste trabalho, optou-se pela segunda abordagem, uma vez que atrelada à primeira geralmente vem uma série de inconvenientes; tais como: uma vez que se adiciona outros materiais ao compósito suas performances ou características elétrica, óptica, mecânica, térmica, etc³², podem ser prejudicadas, ou no mínimo alteradas [65]. Em caso de perda ou redução de alguma propriedade importante, faz-se necessária uma etapa adicional no processo de manufatura. Que por si só é um inconveniente quando se leva em consideração a escalabilidade de determinada técnica. Dessa forma, a solução encontrada foi expor os substratos plásticos, por 24 *horas*, à iluminação de uma lâmpada fluorescente, que emite em uma larga faixa do espectro eletromagnético visível e principalmente ultravioleta próximo. A radiação fornece energia suficiente para dessorção de pequenas moléculas e ou grupos funcionais que impedem a molhabilidade do substrato, isso reduz a energia interfacial sólido líquido γ_{SL} (ver equação 05), que por sua vez acarreta em uma diminuição do ângulo de contato θ_c , que indica uma melhor molhabilidade [98].

³¹ Existem autores que definem esses regimes utilizando os ângulos suplementares aos que foram apresentados aqui. Deve-se notar que as duas descrições são totalmente equivalentes, sendo necessário apenas atentar para a troca da função trigonométrica na equação 05.

³² Ficando mais isolante, no caso de um condutor ou ainda mais escuro, no caso de um eletrodo transparente: são alguns exemplos comuns [64].

3.2.2 Caracterização dos filmes compósitos

Uma vez que foi possível depositar as soluções dos compósitos, obtendo assim os filmes desses compósitos sobre os substratos plásticos, procedeu-se com a caracterização óptica, elétrica e morfológica dos filmes. O detalhamento das técnicas empregadas para essa finalidade está presente na próxima seção. Todos os procedimentos de síntese dos compósitos bem como a caracterização de seus respectivos filmes foram realizados pelo autor, nas instalações do DiNE (e do GQM), do Departamento de Física (Química) da UFPR, sob a orientação da Professora Doutora Lucimara Stolz Roman.

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Difractometria de raios X

A caracterização por difração de raios X da grafite cristalina, óxido da grafite e do óxido de grafeno – todos em pó – foi realizada num equipamento Shimadzu XRD-6000, com uma radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15418\text{ nm}$), à tensão elétrica de 40 kV e corrente elétrica de 40 mA.

3.3.2 Microscopia de força atômica

A análise morfológica e de segregação de fase foram realizadas através da técnica de microscopia de força atômica (AFM)³³ em um equipamento Shimadzu modelo SPM 9700, modo não contato com contraste de fase.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Foram obtidas micrografias das folhas de GO através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essas amostras foram analisadas em um microscópio MIRA 3 FEG-SEM. A voltagem da fonte utilizada foi de 15 kV.

³³ Acronismo em língua inglesa para *Atomic Force Microscopy*.

3.3.4 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento Q600SDT (TA Instruments), sob uma atmosfera de ar sintético (100 mL min^{-1}) partindo da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.

3.3.5 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Bio–Rad, Série Excalibur, modelo FTS–4000, com resolução de 4 cm^{-1} . Foram feitas 64 acumulações de espectros para cada medida, na região de 600 a 4000 cm^{-1} .

3.3.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000 acoplado a um microscópio ótico. Este último foca a radiação incidente em uma área da amostra de aproximadamente $1 \text{ }\mu\text{m}^2$. A linha de excitação utilizada foi um LASER Ar ($514,5 \text{ nm}$), com potência menor que 1 mW .

3.3.7 Espectrofotometria ultravioleta e visível

Medidas de absorção e transmitância óptica na região de ultravioleta e visível (UV–Vis) do espectro eletromagnético foram realizadas em um espectrofotômetro da fabricante Shimadzu, modelo UV–2450.

3.3.8 Perfilometria de contato

A fim de determinar a espessura e a rugosidade quadrática média (rms)³⁴ dos filmes, foi empregada a técnica de perfilometria de contato. Essas medidas foram realizadas em um perfilômetro Veeco, modelo Dektak 150.

³⁴ Do inglês *Roughness Mean Square*.

3.3.9 Medidas de resistência elétrica: técnica das quatro pontas

A performance elétrica dos filmes finos estudados neste trabalho foi avaliada pela técnica de medida de resistência elétrica de folha a 4 pontas, em um equipamento Jandel modelo Universal Probe em condições ambientes. Esse equipamento possui 4 pontas alinhadas, igualmente espaçadas e distantes $1,0\text{ mm}$ uma das outras. Em cada amostra foram realizadas 10 medidas em regiões diferentes do filme, porém sempre evitando regiões próximas às extremidades do substrato para minimizar os indesejados efeitos de borda [64,88], utilizando uma força de contato ponta–amostra de $0,3\text{ N}$. A medida consiste em aplicar uma corrente elétrica de $2\text{ }\mu\text{A}$ através das pontas externas e medir a queda de tensão elétrica nas pontas internas, após o valor dessa grandeza estabilizar no mostrador. Cada medida era comparada com o valor apresentado quando a corrente era aplicada em sentido reverso, devendo apresentar o mesmo valor de queda de tensão. Com base nos resultados foi feita a estatística – média e desvio padrão.

Essa medida é baseada no seguinte mecanismo: Quando um campo elétrico \mathbf{E} é aplicado a um material, uma corrente elétrica irá fluir, e a densidade de corrente elétrica \mathbf{J} será dada por [102,103]:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (06)$$

Onde σ é a condutividade elétrica do material, dada em siemens por metro (S m^{-1}) no Sistema Internacional de Unidades (SI) [103]. A quantidade recíproca da condutividade elétrica é conhecida como resistividade elétrica ρ , e apesar de ser dada no SI em ohm vezes metro ($\Omega\text{ m}$) é mais comum na literatura que se apresentem os valores em ohm vezes centímetro ($\Omega\text{ cm}$); por essa razão, optou-se nesse texto pela última forma [89]. Para uma amostra de formato de paralelepípedo, conforme esquema ilustrado na Figura 14, a resistência elétrica R se relaciona com a resistividade na forma [103]:

$$R = \rho \frac{l}{bt}, \quad (07)$$

Onde R é dada em Ω , l é o comprimento, b a largura e t a espessura do filme. Quando $l = b$ a equação 07 se reduz à:

$$R = \rho/t = R_f, \quad (08)$$

Onde R_f é a resistência elétrica de folha, dada em ohm por quadrado ($\Omega \square^{-1}$), pois o valor dessa resistência independe do tamanho do quadrado em que se faz a medida, embora seja dependente da espessura do filme, como de pode ver na equação 08. O aparato experimental para a medida de R_f é representado esquematicamente na Figura 14. Nesse esquema, V é a tensão elétrica medida pelo equipamento entre as duas pontas centrais, I é a corrente elétrica aplicada pelo aparelho nas pontas externas e d é o espaçamento entre as pontas.

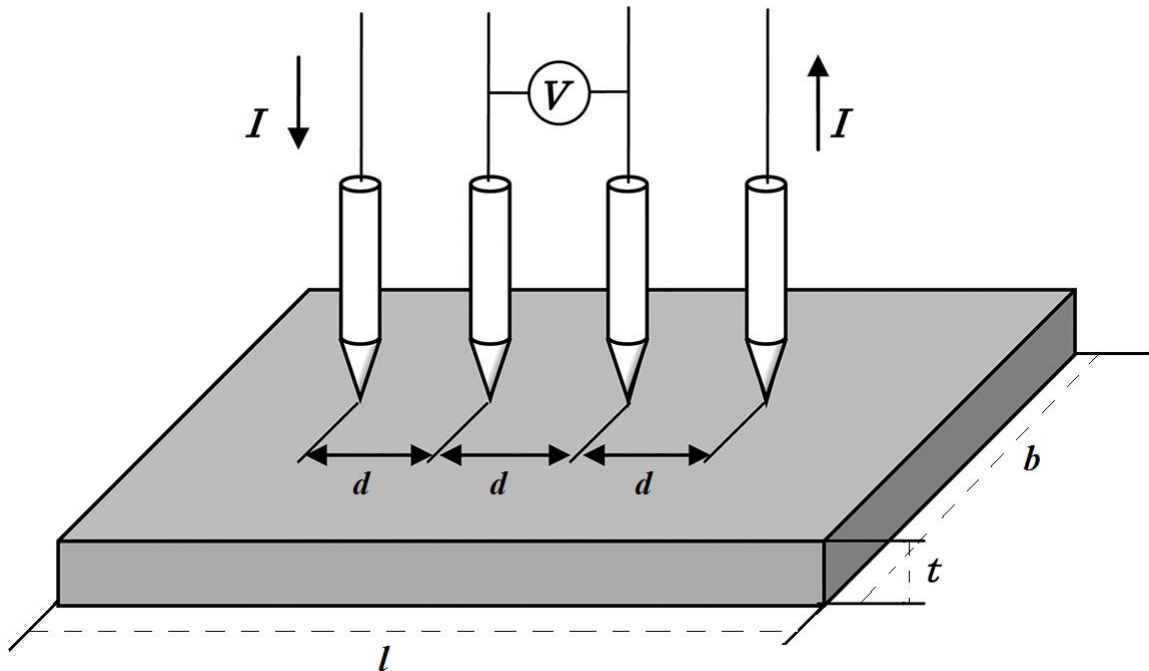


Figura 14. Representação esquemática da medida de resistência de folha pela técnica das 4 pontas em uma amostra em formato de paralelepípedo.
Fonte: Adaptado de [104].

3.3.10 Caracterização da estabilidade mecânica da resistência elétrica dos filmes compósitos

Os filmes utilizados nas medições de resistência a 4 pontas foram depositados sobre substratos de plástico PET de 0,2 mm de espessura, comercializados pela empresa Delta Technologies. Uma vez que esses substratos são flexíveis, foram realizadas medidas de resistência de folha após submeter o conjunto substrato/filme a testes de flexão de 45°, até 1000 *ciclos*. Procedendo da mesma forma que nas medidas de resistência de folha, descritas anteriormente: cada amostra ao final de determinado número de flexões realizadas, eram feitas 10 medidas de resistência a 4 pontas em regiões diferentes do filme. Com base nos resultados

foi feita a estatística. Para esses ensaios foi empregado um dispositivo mecânico simples, que se assemelha a uma tesoura na qual a amostra é presa às extremidades com auxílio de presilhas. Com o abrir e fechar da “tesoura” a amostra é flexionada. Esse aparato é munido de um fim-de-curso que possibilita a repetição do ângulo de torção a cada ciclo com boa reprodutibilidade [101]. A Figura 15 exibe as fotografias, tanto do aparato utilizado para impor as torções ao conjunto substrato/eletrodo, quanto do conjunto sendo flexionado no ângulo de torção máximo.



Figura 15. (a) Fotografia do aparato utilizado para impor ciclos de torção controlados aos conjuntos substratos/eletrodos. (b) Detalhe do ângulo de torção máximo empregado.

Fonte: O autor, 2015 e [101].

O dispositivo mecânico previamente descrito, bem como os ensaios de torção foram desenvolvidos em colaboração com a estudante de iniciação científica do Bacharelado em Física da UFPR Liliane Cristina Gonçalves, nas instalações do DiNE, sob a orientação da Professora Doutora Lucimara Stolz Roman.

3.4 Construção dos dispositivos

Com respeito da fabricação dos dispositivos, o copolímero poli[9,9'-dioctil-fluoreno-cotiofeno] (F8T2), comercializado pela Sigma Aldrich, foi utilizado na camada ativa como material doador de elétrons. Para tanto, foi preparada uma solução em clorobenzeno (C_6H_5Cl) na concentração de $3,0 \text{ mg mL}^{-1}$. Para obter uma boa dissolução do copolímero no solvente a mistura foi deixada sob agitação branda à temperatura de $60^\circ C$ por duas horas. A estrutura química do material aceitador de elétrons, o fulereno C_{60} foi apresentada na Figura 1 da seção 1.1. Os espectros de absorção óptica normalizados desses dois materiais (polímero e fulereno), obtidos pela técnica de espectrofotometria, são apresentados na Figura 16. A faixa de absorção

do polímero e fulereno cobrem uma boa região do espectro de emissão solar, apresentado na Figura 9 (b), da seção 1.5.

O filme de F8T2 foi obtido através da técnica de centrifugação, que consiste em depositar sobre o conjunto substrato/ânodo 80 μL da solução F8T2: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ e colocar o conjunto para girar à 900 *rpm* por 1 *minuto* em atmosfera de nitrogênio (N_2) à temperatura ambiente. Para efeito de evaporar o solvente, o conjunto foi então colocado em uma placa de aquecimento, na temperatura de 80 $^\circ\text{C}$ por 15 *minutos* em atmosfera ambiente. Com exceção da última etapa – de tratamento térmico, todos os procedimentos descritos estão em conformidade com o protocolo criado pela Doutora Natasha A. D. Yamamoto, veja referência [53], de modo que os parâmetros de concentração, velocidade angular, tempo e temperatura estão otimizados para se obter espessura e morfologia ótimas para a aplicação desejada.

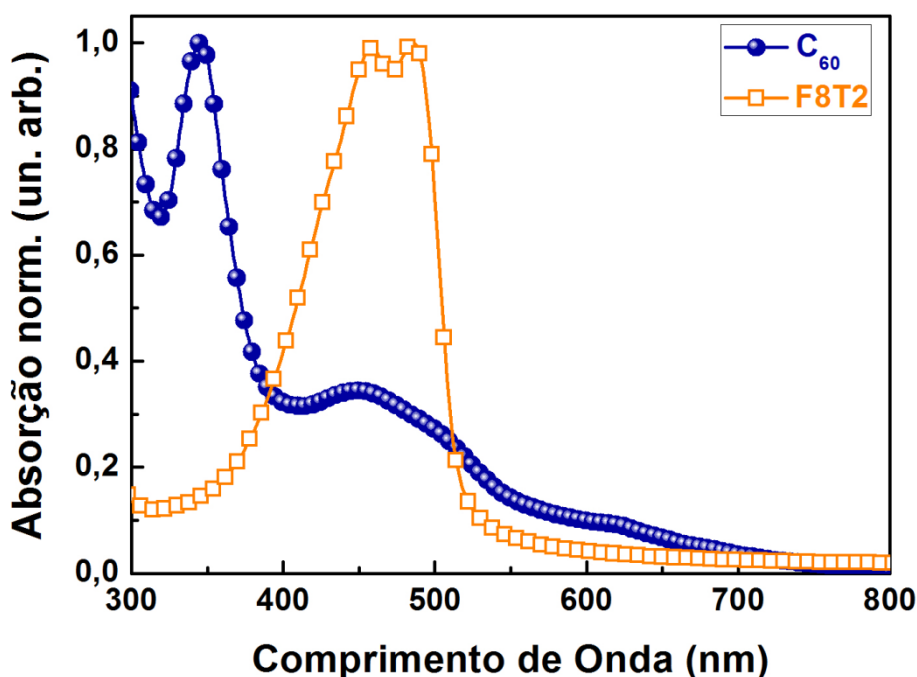


Figura 16. Absorção normalizada dos filmes finos de F8T2 e C_{60} .
Fonte: O autor, 2015.

No presente trabalho o tratamento térmico foi realizado em atmosfera ambiente, e não em um forno a vácuo conforme as referências supracitadas, pois foi constatado que o vácuo pronuncia o efeito da temperatura: (i) deformando, mesmo que ligeiramente e de maneira reversível o substrato utilizado, o que prejudica a integridade do filme sobre ele depositado; (ii) modificando o óxido de grafeno utilizado no compósito que forma o eletrodo, removendo grupos funcionais, processo conhecido como redução do óxido de grafeno. Em testes de

tratamento térmico realizados no forno a vácuo, que não serão reportados aqui, verificou-se uma piora das características morfológicas e estruturais, bem como do desempenho elétrico dos filmes utilizados como eletrodos e consequentemente dos dispositivos neles baseados.

Como material aceitador de elétrons foi utilizado uma camada da molécula de fulereno (C_{60}) que é também comercializado pela Sigma Aldrich. O filme de C_{60} foi obtido pela sublimação do material. Procedimento esse realizado com auxílio de máscaras de sombreamento, em uma evaporadora Boc Edwards, modelo A-306, sob pressão residual de $5 \times 10^{-4} Pa$. Aqui o procedimento consiste em depositar o C_{60} em cadinhos metálicos que ficam posicionados logo abaixo das máscaras que contém as amostras, ambos em uma mesma campânula. O equipamento é munido de bombas de vácuo que diminuem a pressão interna dessa câmara e quando a pressão residual atinge os valores adequados, é imposta uma diferença de potencial elétrico nos terminais do cadinho, então o fluxo de corrente elétrica através deste faz com que ele aqueça até ficar rubro, momento em que o material pode ser sublimado à taxas controladas, que pode ser monitorada por meio do uso de um sensor de espessura e taxa de deposição, também presente na campânula do equipamento. Através do uso do mesmo aparato, e por meio dos mesmos mecanismos, um filme de alumínio (Al) foi evaporado termicamente sobre o de C_{60} .

O presente trabalho não é pioneiro em reportar como camada ativa a bicamada entre F8T2/ C_{60} . Natasha A. D. Yamamoto *et al.* estudaram suas características básicas como a dependência do desempenho de dispositivos fotovoltaicos em função da espessura de polímero, tratamento térmico, morfologia, concentração da solução de F8T2, efeito de solvente, etc. em substrato de vidro e com óxido de estanho dopado com flúor (FTO)/PEDOT:PSS como eletrodo transparente [53]. Rodrigo V. Salvatierra *et al.* reportaram um novo método e novo material como eletrodo transparente e flexível, também em substrato de PET [68]. E outro trabalho de Natasha A. D. Yamamoto *et al.* a mesma camada ativa é revisitada, porém fazendo-se o uso de um novo substrato plástico a polieterimida (PEI), sobre o qual foi depositado um eletrodo de ITO/PEDOT:PSS (modificado) [85].

A estrutura final do dispositivo está completa na arquitetura PET/Ânodo/F8T2/ C_{60} /Al. A Figura 17 (a) ilustra essa esquematicamente essa montagem, bem como a estrutura química dos materiais que compõem a camada ativa, a parte (b) mostra um dispositivo pronto [22,105].

Os substratos utilizados contêm um filme de óxido de índio, ouro e prata ($In_2O_3/Au/Ag$). Com uso de uma mistura de ácido clorídrico (HCl) e H_2O 1:1 v/v, esse filme foi completamente corroído dos substratos para realização das medidas ópticas e elétricas previamente descritas. Entretanto, dado o baixo valor de resistência de folha desse filme (cerca de $100 \Omega \square^{-1}$) ele foi

corroído de cerca de metade da área dos substratos utilizados na confecção dos dispositivos, porém foram preservados sobre a outra metade. Processo possível de ser realizado cobrindo-se a parte que se deseja proteger com uma fita de acetato de celulose e adesivo acrílico. Dessa forma, o filme de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$ foi mantido com o intuito de fazer o contato elétrico com o aparato de medida que será descrito a seguir, porém, devo frisar que tal filme não se estende sob a camada ativa, que compreende a região entre as barras verticais pontilhadas da Figura 17 (a).

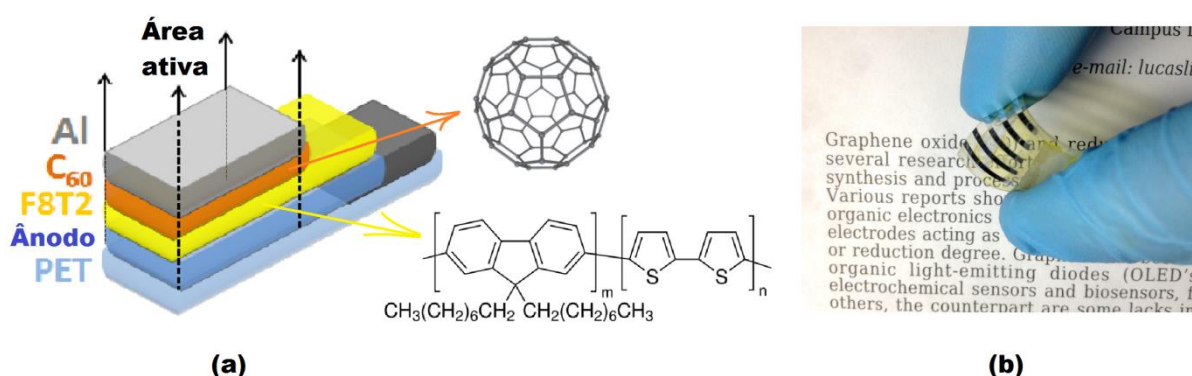


Figura 17. (a) representação esquemática da arquitetura dos dispositivos PET/Ânodo/F8T2/C₆₀/Al, no detalhe a estrutura química dos materiais que compõem a camada ativa dos dispositivos e (b) fotografia do dispositivo já pronto.

Fonte: O autor, 2015 e [22,105].

3.4.1 Caracterização dos dispositivos

A técnica utilizada para mensurar o desempenho de dispositivos fotovoltaicos consiste na análise da densidade de corrente elétrica que o dispositivo apresenta, em função da tensão elétrica externa aplicada em seus eletrodos – curvas $J(V)$ – tanto no escuro quando, quanto sob iluminação.

A medida no escuro foi realizada variando a tensão externa aplicada e medindo a corrente elétrica, procedimento realizado com picoamperímetro com fonte de tensão Keithley, modelo 6487. A curva que se espera obter tem o formato da resposta de um diodo retificador, conforme discutido na seção 1.5, ainda na introdução desse trabalho. A medida no claro é realizada da mesma forma, porém incidindo sobre a amostra a luz oriunda de uma lâmpada de xenônio cuja potência luminosa é calibrada em 1000 W cm^{-2} , e cujo feixe atravessa um filtro AM 1.5G antes de incidir sobre a amostra. Lâmpada e filtro são ambos da marca Oriel. A aquisição de dados é feita com o auxílio de um computador conectado ao picoamperímetro.

Essa máquina está munida de um *software*³⁵ que gera arquivos de texto, cujas saídas são duas colunas, referentes à tensão elétrica aplicada pela fonte e respectiva corrente elétrica medida pelo amperímetro. A área da camada ativa foi determinada por perfilometria de contato. Em geral, todos os dispositivos reportados nesse trabalho possuem áreas ativas em torno de 1,5 – 2,0 mm². A densidade de corrente é obtida então, através da razão da corrente elétrica pela respectiva área da camada ativa.

Todos os procedimentos de confecção e caracterização dos dispositivos foram realizados pelo autor, nas instalações do DiNE, do Departamento de Física da UFPR, sob orientação da Professora Doutora Lucimara Stolz Roman.

³⁵ SICADI® [106].

4 Resultados e discussões

Este capítulo tem por objetivo apresentar os resultados obtidos através do emprego das técnicas previamente discutidas. Inicialmente são exibidas algumas das caracterizações básicas do processo de síntese do GO, bem como da solução aquosa do compósito GO:PEDOT, que precede uma sucinta descrição dos resultados referentes às técnicas utilizadas com intuito de possibilitar a deposição do filme sobre os substratos de PET. Segue-se a isso uma descrição mais detalhada da caracterização básica dos filmes dos diferentes compósitos GO:PEDOT, onde serão apresentados o estudo da proporção GO/PEDOT, a influência da temperatura de tratamento térmico e da espessura dos filmes. Ao final são apresentados os resultados dos dispositivos, também em função da proporção GO/PEDOT e da temperatura de tratamento térmico dos eletrodos. Cada um dos resultados apresentados é seguido de sua análise. Assim, a literatura utilizada como base e as discussões motivadas nas seções anteriores são revisitadas a fim de elucidar, comparar, *etc.* os valores aqui obtidos.

4.1 Óxido de grafeno

A Figura 18 exibe os padrões de difração da grafite cristalina, de óxido de grafite e do óxido de grafeno – todos em formato de pó. O difratograma da grafite cristalina apresenta um pico bastante pronunciado em $2\theta \approx 26,6^\circ$, característico da distância interplanar $d_{002} = 0,34 \text{ nm}$ [54], onde d é o valor que está associado à θ e λ via lei de Bragg³⁶. O subíndice 002 são os índices de Miller (hkl), veja Figura 18 (a).

O processo de oxidação da grafite cristalina se mostra efetivo para aumentar a distância interlamelar e isso se justifica pelo surgimento do pico em torno de $2\theta \approx 10^\circ$, referente à uma

³⁶ A Lei de Bragg, dada pela equação: $2d \sin(\theta) = n\lambda$, relaciona o ângulo (θ) de incidência da radiação X com a distância (d) entre planos atômicos em estruturas cristalinas e o comprimento de onda (λ) da radiação incidente. Dessa forma, conhecendo o comprimento de onda, que é característico da fonte de raios X utilizada no aparato experimental e varrendo todos os possíveis ângulos de incidência pode-se encontrar os valores de θ para os quais a condição de Bragg é satisfeita. Essa é a condição imposta sobre as ondas refletidas pelos diversos planos atômicos: elas devem estar em fase [94]. Caso não estejam, as contribuições randômicas de muitos planos atômicos somadas tenderá à zero.

distância interlamelar de $d_{002} = 0,84 \text{ nm}$ [54], conforme pode ser visto no difratograma do óxido de grafite apresentado na Figura 18 (b). Em razão de nesse difratograma também aparecer o pico característico da grafite cristalina, mesmo que levemente deslocado para $2\theta \approx 26,4^\circ$, vemos que parte do material não foi oxidado.

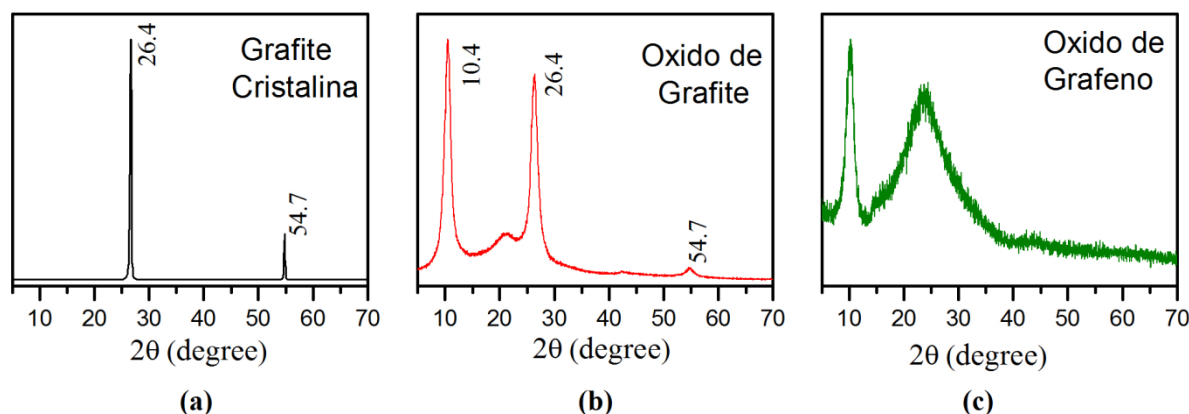


Figura 18. Difratogramas (a) da grafite cristalina, (b) óxido de grafite e (c) óxido de grafeno. Fonte: O autor, 2015 e [54].

Embora esse pico não seja completamente suprimido no difratograma do óxido de grafeno, apresentado na Figura 18 (c), vemos que ele é mais largo, menos intenso e deslocado com relação aos anteriores. Isso mostra que ao secar o óxido de grafeno as folhas tem uma tendência de se empilhar, porém de maneira diferente – mais irregular – que na grafite cristalina ou no óxido de grafite [54].

A Figura 19 (a) apresenta a micrografia das folhas de GO obtida por AFM, a parte (b) da mesma figura exibe o histograma da distribuição de tamanhos que se observa nesse material e a micrografia obtida por MEV é exibida na Figura 19 (c). Nota-se dessas imagens uma grande dispersão de tamanhos, de 0,5 a 5 μm . O detalhe abaixo da micrografia de AFM exibe a espessura, determinada ao longo do risco horizontal no canto superior direito da micrografia, que atravessa a estrutura ali depositada. Dada a espessura daquela estrutura, ali se observa uma monocamada de grafeno (uma única folha depositada). Medidas similares foram feitas em outras regiões da mesma amostra, e em amostra similares, mostrando que o material contém, em sua grande maioria, flocos de grafeno com poucas (menos de 10) folhas de grafeno [54]. Aqui deve-se notar que a dispersão de GO foi diluída, pela adição de um excesso de água, para que quando depositada sobre o substrato fosse possível analisar as folhas individualmente.

A Figura 20 (a) exibe os espectros de absorção na região UV-Vis do GO. Nele pode-se notar a banda centrada a 226 nm, associado com a transição $\pi-\pi^*$, característica da transição da

ligação C–C aromática. A outra banda em aproximadamente 300 nm é atribuída a transição $n-\pi^*$, característica da ligação C=O [54].

A análise termogravimétrica, exibida na Figura 20 (b) mostra as propriedades térmicas GO. Destacam-se a presença de três regiões de perda de massa em diferentes temperaturas. A primeira, da temperatura ambiente até cerca de 100 °C é associada com a remoção de água adsorvida no material; a segunda entre 120 – 330 °C está relacionada com a remoção de grupos oxigenados (hidroxilas, carboxilas e epóxis) presentes nestas amostras e a terceira entre 380 – 600 °C atribui-se a combustão do esqueleto de carbono [54].

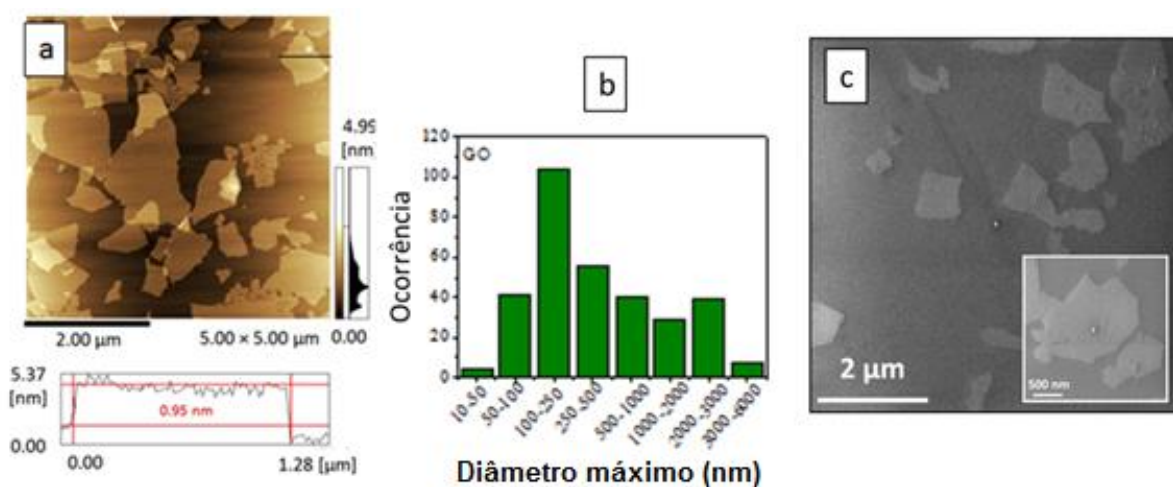


Figura 19. (a) Micrografia do óxido de grafeno obtida por AFM, embaixo medida de espessura da folha no canto superior direito – traço horizontal em preto; (b) histograma da dispersão de tamanhos das folhas e (c) micrografia das folhas, obtida por MEV.

Fonte: O autor, 2015 e [54].

Corroborando com a análise termogravimétrica a pouco mencionada está a espectroscopia infravermelha, que oferece informações sobre os grupos químicos presentes no GO. A banda larga entre 3500 e 3000 cm^{-1} está relacionada com a vibração de alongamento de ligação –OH, apresentada na Figura 20 (c). Esta região é muito proeminente no espectro de óxido de grafeno, devido à presença de uma grande quantidade de água adsorvida sobre a sua superfície [54]. As faixas duplas em 2849 e 2919 cm^{-1} correspondendo alongamentos do grupo –CH₂–. Na faixa de 1730 cm^{-1} estão os modos de vibração associados com a ligação C=O, característico de grupos carbonila e carboxila. Em 1622 cm^{-1} estão presentes os modos dos C=C aromáticos. Outras bandas observadas em 1040, 1116, 1228 e 1414 cm^{-1} são atribuídos a modos de vibração dos grupos de ligação epóxi C–S [54].

As formas alotrópicas do carbono apresentam suas “impressões digitais” na espectroscopia Raman [54]. Os espectros Raman de quase todo o material à base de carbono

tem, pelo menos, três a quatro bandas principais, conhecidos como bandas D, G, 2D e G' [54]. Esses picos podem ser observados no espectro Raman exibido na Figura 20 (d). A transição a partir de grafite para outras formas de carbono, tais como óxido de grafite, óxido de grafeno e grafeno produz efeitos pronunciados sobre o espectro de Raman, especialmente no que diz respeito às intensidades dos picos D e G (razão ID/IG – 1350 cm⁻¹ e 1580 cm⁻¹, respectivamente), sendo que a razão observada no espectro exibido é característica do óxido de grafeno [54].

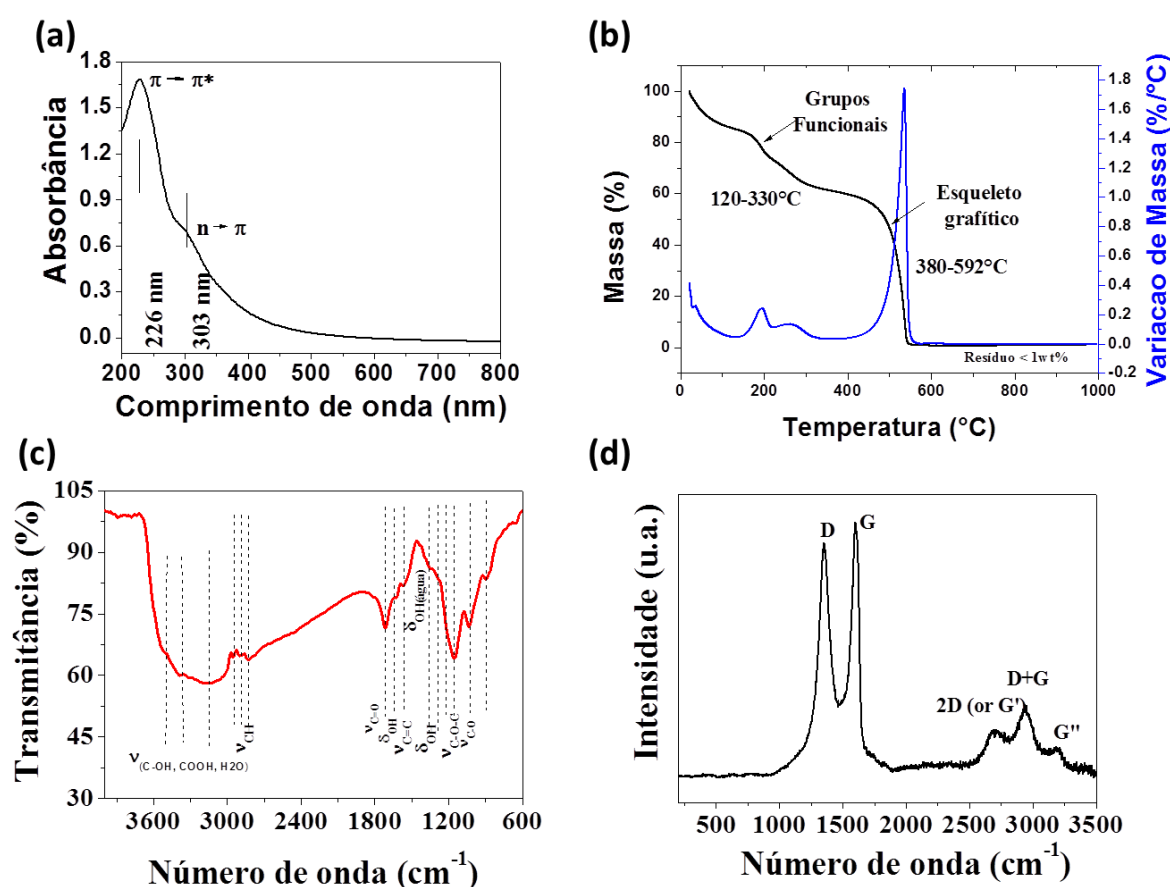


Figura 20. (a) Espectro de absorção UV–Vis do GO; (b) curva termogravimétrica GO; (c) espectro FTIR e (d) espectro Raman.

Fonte: O autor, 2015 e [54].

4.2 Compósito GO:PEDOT

4.2.1 Influência da proporção GO/PEDOT

Conforme descrito na primeira seção do capítulo anterior, partindo do óxido de grafite pode-se obter uma dispersão aquosa de óxido de grafeno, utilizando para tanto processos de

ultrasonificação, filtragem e centrifugação. Essa dispersão foi misturada a diferentes quantidades da solução aquosa de PEDOT:PSS, conforme detalhado na Tabela 1. A Figura 21 a seguir exibe a fotografia de recipientes contendo algumas das soluções. Da esquerda para a direita: GO puro (“*neat*”), GO:PEDOT(1,0%), GO:PEDOT(5,0%) e GO:PEDOT(10,0%). Novamente, o percentual associado ao nome de cada compósito indica o quanto de PEDOT:PSS – em volume de solução – foi adicionado a um volume definido da dispersão aquosa de GO; por exemplo, o compósito GO:PEDOT(10,0%) é composto por 3000 μL de GO:H₂O e 300 μL de PEDOT:PSS:H₂O. Dessa forma, da Figura 21 notamos que quanto maior é o volume de PEDOT:PSS adicionado à mistura, mais escura ela fica.



Figura 21. Fotografia de algumas das soluções aquosas obtidas após a mistura de GO e PEDOT:PSS. Da esquerda para a direita: GO puro (“*neat*”), GO:PEDOT(1,0%), GO:PEDOT(5,0%) e GO:PEDOT(10,0%).
Fonte: O autor, 2015.

Observou-se que a solução do compósito é bastante estável, apresentando as mesmas características de cor e viscosidade por meses. Além disso, as propriedades ópticas, elétricas, morfológicas e mecânicas analisadas de filmes oriundos de soluções recém-preparadas pouco diferem daqueles feitos com soluções preparadas a mais de um mês.

A deposição das soluções aquosas dos compósitos diretamente sobre os substratos de PET se mostrou bastante problemática, pois, o grande ângulo de contato formado entre as gotas da solução do compósito e o substrato resultava em um espalhamento bastante irregular do líquido e consequentemente um filme bastante irregular e inhomogêneo. Esse problema foi resolvido, conforme previamente descrito na seção 3.2.1, expondo os substratos por 24 horas a iluminação de uma lâmpada fluorescente sem filtro, com ampla emissão na região UV. A Figura 22 a seguir mostra a diferença no ângulo de contato de duas amostras: (a) gota de PEDOT:PSS depositado sobre substrato de PET sem tratamento e (b) com tratamento UV. Na figura aparecem os valores dos ângulos de contato, com e sem tratamento. A redução é significativa, de 63° para 39°. A solução de PEDOT:PSS foi escolhida para a fotografia e

“medida” de ângulo de contato feita à partir dessas imagens pelo contraste de cor que proporciona.

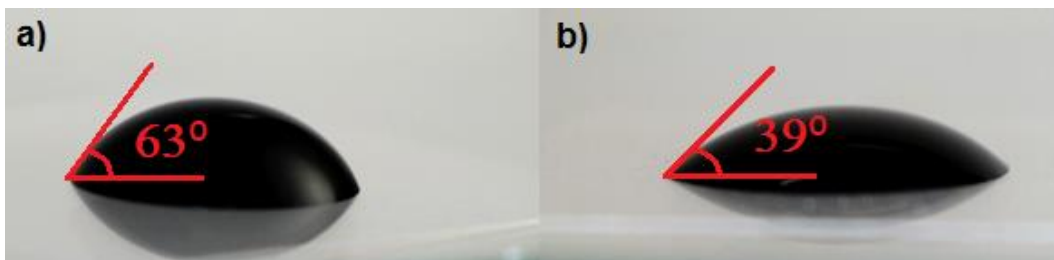


Figura 22. Fotografia de uma gota de 5 μL de PEDOT:PSS depositada sobre o substrato de PET (a) sem tratamento e (b) após a exposição do substrato por 24 horas à uma lâmpada fluorescente com emissão no UV. As figuras apresentam também os valores dos ângulos de contato em cada caso, sendo que as linhas vermelhas foram traçadas apenas para guiar o olho e não estão em escala.

Fonte: O autor, 2015 e [101].

A equação de Young (equação 05), discutida na seção 3.2.1, correlaciona o ângulo de contato, medido segundo a convenção adotada na figura, com as energias interfaciais de cada fase. Uma vez que o tratamento foi aplicado ao substrato e estamos lidando com o mesmo líquido e mesma atmosfera (ambiente), pode-se atribuir a melhor molhabilidade da superfície ao tratamento. Além disso, a exposição do substrato à radiação UV causa uma modificação na superfície, diminuindo a energia interfacial sólido-líquido γ_{SL} , do que decorre a diminuição no ângulo de contato θ_C , (veja equação 05) [98].

Todos os filmes finos de GO, PEDOT:PSS e seus compósitos foram depositados em substratos de PET, de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ de tamanho, submetidos a esse tratamento com radiação UV.

Os filmes de GO e dos compósitos GO:PEDOT foram obtidos pela técnica de deposição direta das soluções sobre os substratos de PET tratados com UV conforme descrito na seção 3.3.1. Essa técnica de deposição foi escolhida por um conjunto de fatores, o primeiro deles é que a deposição direta é mais compatível – que o método de centrifugação – com técnicas de impressão utilizadas pela indústria em grande escala, como impressão a jato de tinta e de rolo-para-rolo, por exemplo. A seção 1.3 mostrou diversos exemplos de trabalhos que utilizam o método de deposição por centrifugação, isso configura a segunda motivação no uso de uma técnica diferente daquela que é usual na literatura. Por outro lado, alguns fatores inviabilizaram o emprego da técnica de deposição por centrifugação, sendo que as principais razões estão relacionadas a dois fatores: (i) a baixa molhabilidade dos substratos, mesmo após o tratamento desses com UV; ou seja, o ângulo de contato ainda não é o ideal para o emprego da

centrifugação e (ii) a baixa viscosidade da solução, que também dificulta o emprego dessa técnica.

A Figura 23 exhibe alguns filmes depositados sobre os substratos plásticos, GO puro, GO:PEDOT(1,0%), GO:PEDOT(5,0%) e GO:PEDOT(10,0%). Assim como no caso das soluções (veja Figura 21), os filmes compósitos ficam mais escuros à medida que se adiciona uma quantidade maior de polímero à mistura. Além disso, os filmes com concentração de PEDOT a partir de 10% apresentam um aspecto ligeiramente inomogêneo.

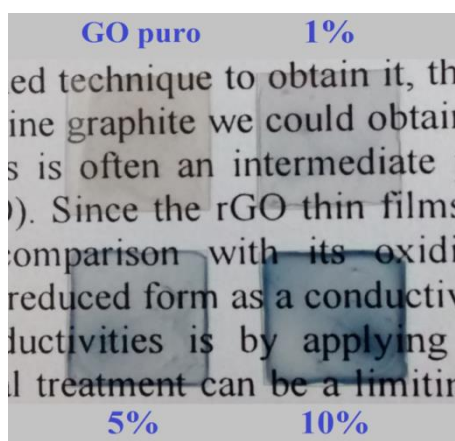


Figura 23. Filmes de GO – em cima à esquerda; GO:PEDOT(1,0%) – em cima à direita; GO:PEDOT(5,0%) – embaixo à esquerda – e GO:PEDOT(10,0%) – embaixo à direita.

Fonte: O autor, 2015.

Como uma consequência direta do aspecto dos filmes observados na Figura 23, à medida que a concentração de polímero no compósito aumenta, a transmitância óptica dos filmes diminui monotonicamente para todos os comprimentos de onda, conforme pode ser visto na Figura 24, que apresenta o espectro de transmitâncias ópticas obtidas pelo uso da técnica de espectrofotometria na faixa 200 nm à 800 nm, que correspondem à faixa de energia que vai de 6,20 eV à 1,50 eV. Essas medidas foram realizadas com o feixe de luz incidindo através do substrato, para que os valores de transmitância sejam o mais fiel possível com aqueles que chegarão às camadas ativas dos dispositivos fotovoltaicos. A Figura 24 apresenta também o espectro de transmitância do substrato de PET sozinho. Nota-se desse espectro que o substrato é totalmente opaco a comprimentos de onda menores que 310 nm (4,00 eV), característica desejada para a aplicação proposta, dado o conhecido processo de degradação de polímeros orgânicos quando expostos à radiação na faixa do UV, que possui fótons com energia suficiente para quebrar as ligações conjugadas entre átomos de carbono [107].

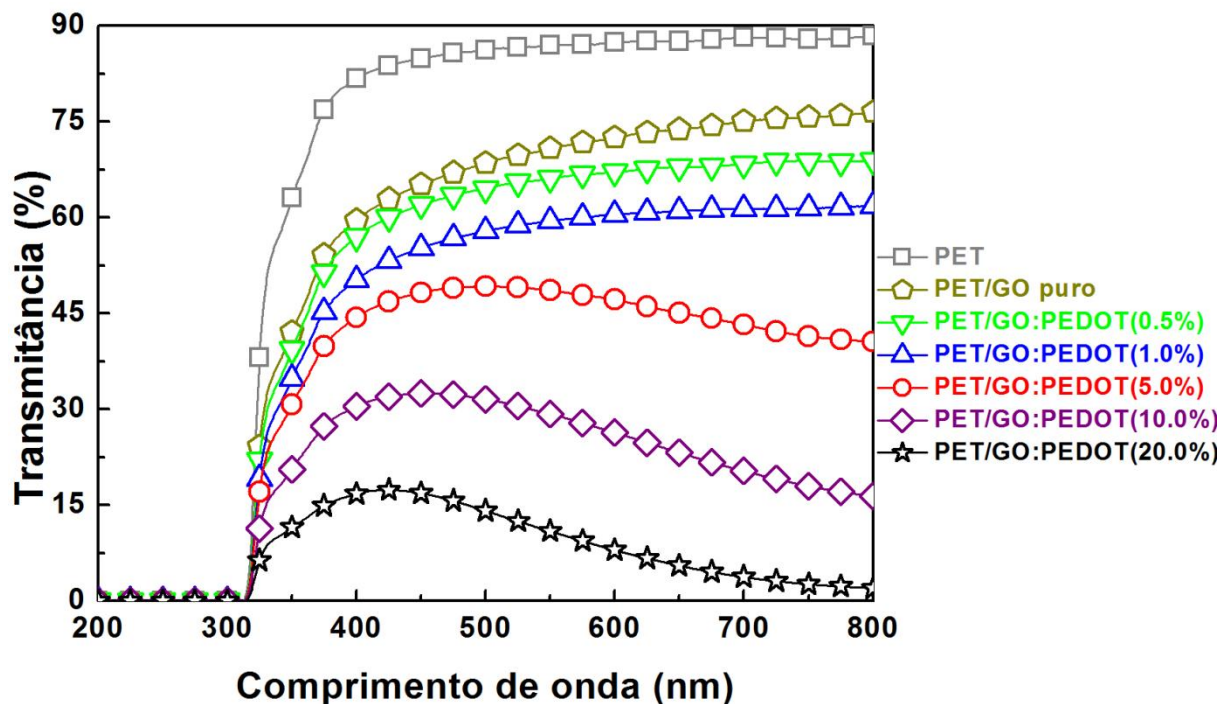


Figura 24. Espectro de transmitância óptica do substrato de PET e dos conjuntos substrato/filme: PET/GO; PET/GO:PEDOT(0,5%); PET/GO:PEDOT(1,0%); PET/GO:PEDOT(5,0%); PET/GO:PEDOT(10,0%) e PET/GO:PEDOT(20,0%). Filmes com espessura de $450 \pm 80 \text{ nm}$.
Fonte: O autor, 2015.

A espessura t dos filmes foi determinada pela técnica de perfilometria e a resistência elétrica de folha R_f foi medida via técnica a 4 pontas. A partir dessas quantidades resistividade elétrica ρ dos filmes compósitos foram calculadas utilizando a equação 08. Os resultados são expressos na Figura 25, onde a resistividade dos filmes compósitos é colocada em função do volume de solução de PEDOT:PSS que foi adicionada à mistura. Dessa figura, vemos que o filme de GO puro apresenta um carácter bastante isolante além de exibir sítios com resistividades bastante diferentes, dado o grande desvio padrão apresentado. A Figura 25 também mostra, no gráfico interno, os detalhes da curva para maiores valores de concentração de PEDOT:PSS no compósito. Ali podemos notar um mínimo referente ao compósito GO:PEDOT(5,0%), que também apresenta um menor valor de desvio padrão. Embora o menor valor de desvio padrão seja esperado, dado aspecto mais inhomogêneo dos filmes de GO:PEDOT(10,0%) apresentado na Figura 23, a inflexão na curva é, *a priori*, bastante inusitada, pois indica que a resistividade elétrica do filme diminui com o aumento da concentração do polímero condutor até certo valor (5,0%), a partir do qual volta a crescer, mesmo com a adição de uma quantidade duas ou quatro vezes maior de PEDOT:PSS, como no caso dos compósitos GO:PEDOT(10,0%) e GO:PEDOT(20,0%), respectivamente. Os valores de resistividade compósitos são inclusive menores que aquela do filme de PEDOT:PSS puro,

cujo valor médio é apresentado na linha tracejada na inserção do gráfico da Figura 25. Esse filme de PEDOT:PSS puro foi obtido também pela técnica de deposição direta e tem espessura similar, $t = 450 \pm 80 \text{ nm}$.

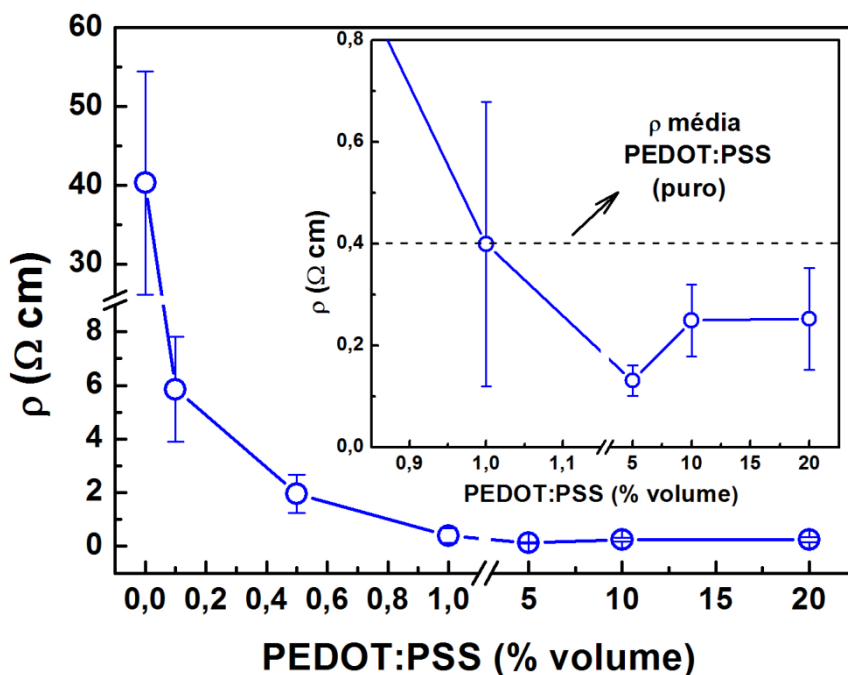


Figura 25. Resistividade elétrica dos filmes compostos em função da concentração de PEDOT:PSS na mistura. O gráfico da inserção exhibe os detalhes da curva para maiores concentrações e a linha tracejada indica o valor médio da resistividade para o filme de PEDOT:PSS puro ($\rho_{\text{PEDOT:PSS}} = 0,40 \pm 0,05 \Omega \text{ cm}$), com espessura similar, de $450 \pm 80 \text{ nm}$.

Fonte: O autor, 2015.

Esse comportamento da resistividade em função do volume de PEDOT adicionado à mistura indica um valor ótimo na proporção GO/PEDOT, característico de um efeito sinérgico, do ponto de vista de condução de eletricidade, entre esses materiais.

O efeito sinérgico entre GO e PEDOT obtido aqui corrobora com resultados reportados na literatura para compostos similares. Por exemplo, Kiyong Jo *et al.* propuseram um modelo para explicar o fenômeno por eles observado, que é o fato de o PEDOT:PSS dispersar folhas rGO em meio aquoso [60]. O modelo desses autores baseia-se na atuação de dois mecanismos independentes, sendo eles: (i) as fortes interações entre os orbitais π - π , das folhas de rGO e da cadeia de PEDOT; (ii) devido a repulsões eletrostáticas intermoleculares entre PSS e as folhas de rGO. Embora o modelamento apresentado por eles seja uma representação pictórica da interação química entre os componentes e, além disso, a explicação para a organização espacial dos compostos seja válida somente para o estado líquido, Carla D. Canestraro *et al.* relataram que, no caso de copolímeros, a planaridade imposta pelo estado

sólido intensifica as interações π - π quando em comparação com o estado líquido [108]. O trabalho de Vincent C. Tung *et al.* também endossa este argumento, demonstrando um aumento de uma ordem de grandeza na condutividade do polímero pela adição de 1,0% em massa de GO [56]. Ou seja, adicionando GO – material cujo filme fino é isolante elétrico – o PEDOT, que já apresenta boa condutividade, se torna inclusive mais condutor. Os autores desse trabalho também apontam como um dos mecanismos responsáveis pela melhora na condutividade do compósito a interação π - π entre GO e PEDOT. Além disso, o anel tiofeno do PEDOT possui duas conformações ressonantes diferentes, denominadas “benzoíde” e “quinóide”. A presença do GO induz uma transição conformacional do polímero, tornando-o mais “quinoidal”, conformação na qual sua condutividade é maior. Por fim, os autores relatam que para certas proporções de mistura GO/PEDOT, a solução torna-se um gel que exibe uma propriedade de cola. Esse efeito também foi observado para o compósito aqui investigado, porém em proporções de mistura que não serão abordadas nesse texto. Xinkai Wu *et al.* reportam que o compósito baseado em uma matriz de PEDOT:PSS misturado com pequenas quantidades de GO e surfactantes, apresenta uma inflexão na curva da condutividade do filme como função da quantidade em massa de GO adicionado. Esse resultado é bastante parecido com o apresentado na Figura 25, que também apresenta uma inflexão similar. Os autores vão além, propondo que os pequenos grupos funcionais, tais como carboxilas (-COOH) e hidroxilas (-OH) que estão presentes nas folhas de GO interagem fortemente com as cadeias poliméricas, separando PEDOT e PSS [58].

Dessa forma, o resultado apresentado na Figura 25, que mostra que a resistividade do compósito volta a crescer para concentrações de PEDOT:PSS maiores que 5,0% na mistura, eram aparentemente contraintuitivos à primeira vista. Porém esse efeito pode ser explicado em termos da interação entre esses materiais que é proposta na literatura, conforme discutido anteriormente. Além disso, a adição de PEDOT na mistura implica na adição de PSS, que é um isolante elétrico. A concentração de PSS na solução é inclusive maior que a de PEDOT [83]. Consequentemente, a partir da proporção de 10,0% de PEDOT:PSS em volume, temos um predomínio de PSS pois, aproximadamente 55,3% da massa do compósito será de PSS, enquanto a razão em massa GO/PEDOT é de 0,30 – veja Tabela 1. Para o compósito GO:PEDOT(5,0%) por exemplo, a razão em massa GO/PEDOT é de 0,60, portanto mais próxima de 1:1, o que significa que há mais PEDOT interagindo com o GO do que com o PSS, que representa cerca de 50,2% da massa do compósito nesse caso. Então, a proporção ótima se configura para a situação em que haja mais PEDOT interagindo com GO do que com PSS, e que ao mesmo tempo haja a menor quantidade de PSS possível. Essa análise é condizente com

o trabalho apresentado por Mario Culebras *et al.* no qual os autores relatam que a condutividade do compósito feito entre PEDOT:PSS e grafite expandido cresce abruptamente para uma proporção ligeiramente acima de 1:1. Naquele trabalho os autores atribuem esse efeito à melhor interconectividade entre as folhas da grafite feita pelo PEDOT [109]. Young G. Seol *et al.* também relatam uma inflexão na curva da resistência de folha do compósito entre óxido de grafeno reduzido funcionalizado (frGO) e PEDOT:PSS, nesse caso exatamente na proporção de 1:1 é que a menor resistência da folha é verificada [59]. Além disso, a transmitância do filme compósito também diminui monotonicamente com o acréscimo da concentração.

Com o intuito de explorar a estabilidade mecânica da resistividade dos filmes compósitos foram realizados ensaios submetendo os conjuntos substratos/filmes a ciclos de torção convexos de 45°, conforme descrito na seção 3.5.10. A Figura 26 apresenta os resultados da resistência de folha, normalizada pelo valor apresentado antes de qualquer ciclo ser realizado para dois conjuntos: PET/PEDOT:PSS (puro) e PET/GO:PEDOT(5,0%). Esse último foi escolhido por apresentar a menor resistividade dentre os compósitos aqui estudados, como visto na medida de resistividade elétrica, apresentada na Figura 25. O detalhe da Figura 26 mostra como foi medido o ângulo de torção.

Os resultados exibidos na Figura 26 mostram que o filme de PEDOT:PSS apresentam uma tendência de ficarem mais resistivos conforme mais torções lhe são impostas. Todavia, essa não é a tendência observada no filme de GO:PEDOT(5,0%). Essas medidas foram repetidas para outras 5 amostras de cada filme com espessuras diferentes e os resultados indicam sempre as mesmas tendências, dessa forma, podemos dizer que aqui se observa outro tipo de comportamento sinérgico entre GO e PEDOT, mas agora de um ponto de vista de estabilidade mecânica. O resultado de diminuição do valor médio da resistência de folha do compósito GO:PEDOT(5,0%) em função do aumento do número de ciclos de torções, apresentado na Figura 26 também é, em primeira análise, inesperado. Contudo, Culebras *et. al.* reportam um resultado similar, de diminuição da resistência de folha do compósito de frGO:PEDOT:PSS em função do estiramento do substrato/Filme. Nesse trabalho, eles utilizaram substratos de PDMS, que não se deformam irreversivelmente quando submetidos a ensaios de estiramentos de até 100% de seu comprimento inicial, o que já não é o caso dos substratos de PET, que quando submetidos a um grande número de ciclos de torção podem se deformar. Esse efeito pode, eventualmente, causar uma deformação no substrato de forma que seu comprimento final será maior que o inicial, configurando uma espécie de “estiramento” o que poderia ser a causa da diminuição na resistência de folha observada na Figura 26. O efeito desse estiramento no filme, apontado pelos autores da referência [59] é a reorganização do

compósito, que faz com que sítios desorganizados ganhem um aspecto mais planar. Os sítios em estrutura não planar contribuem para o espalhamento dos portadores de carga, e esse espalhamento contribui para o acréscimo da resistividade. Dessa forma, o estiramento do substrato implica no estiramento também do filme, isso por sua vez organiza os sítios espalhadores do filme, o que culmina na redução da resistividade. Esse efeito só é verificado no compósito, e não no polímero puro. Isso pode ser considerado um efeito sinérgico entre os componentes, GO e PEDOT.

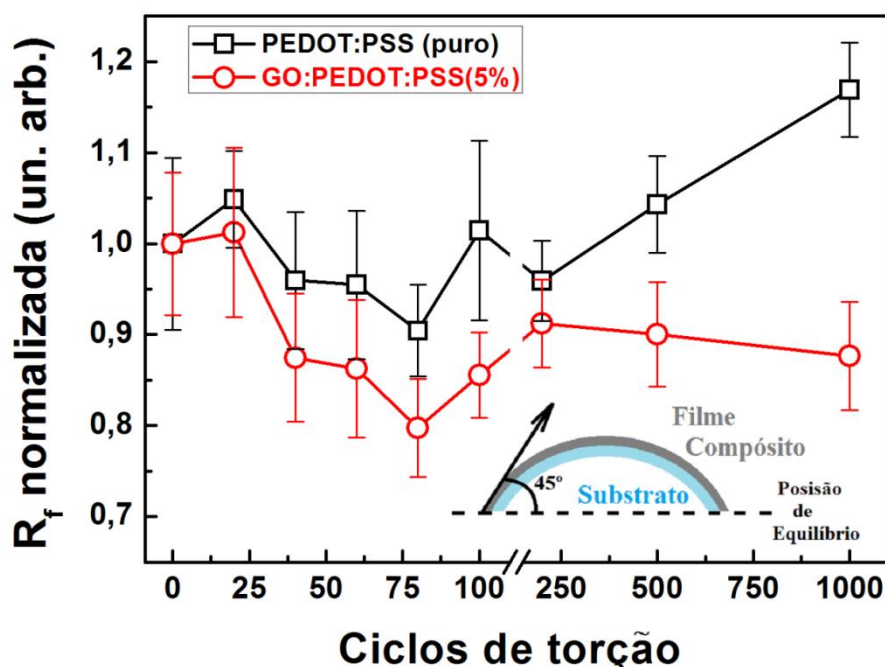


Figura 26. Comparação entre as resistências de folha normalizadas dos filmes do compósito GO:PEDOT(5,0%) e do polímero PEDOT:PSS (puro), como função do número de ciclos de torção realizados. O detalhe mostra como o ângulo de torção foi medido.

Fonte: O autor, 2015.

A Figura 27 exibe as micrografias obtidas por AFM de diferentes filmes. A parte (a) mostra uma superfície bastante plana do filme de PEDOT puro. Em contrapartida, no filme de GO puro as folhas se sobrepõem umas as outras formando um filme bastante rugoso, conforme apresentado na Figura 27 (d). Os filmes compósitos – GO:PEDOT(10,0%) Figura 27 (b) e GO:PEDOT(5,0%) Figura 27 (c) – apresentam superfícies com rugosidades intermediárias quando comparadas com aquelas apresentadas pelos componentes puros. Isso se deve, provavelmente, à permeação do polímero através das folhas GO organizando o arranjo do GO sobre o substrato.

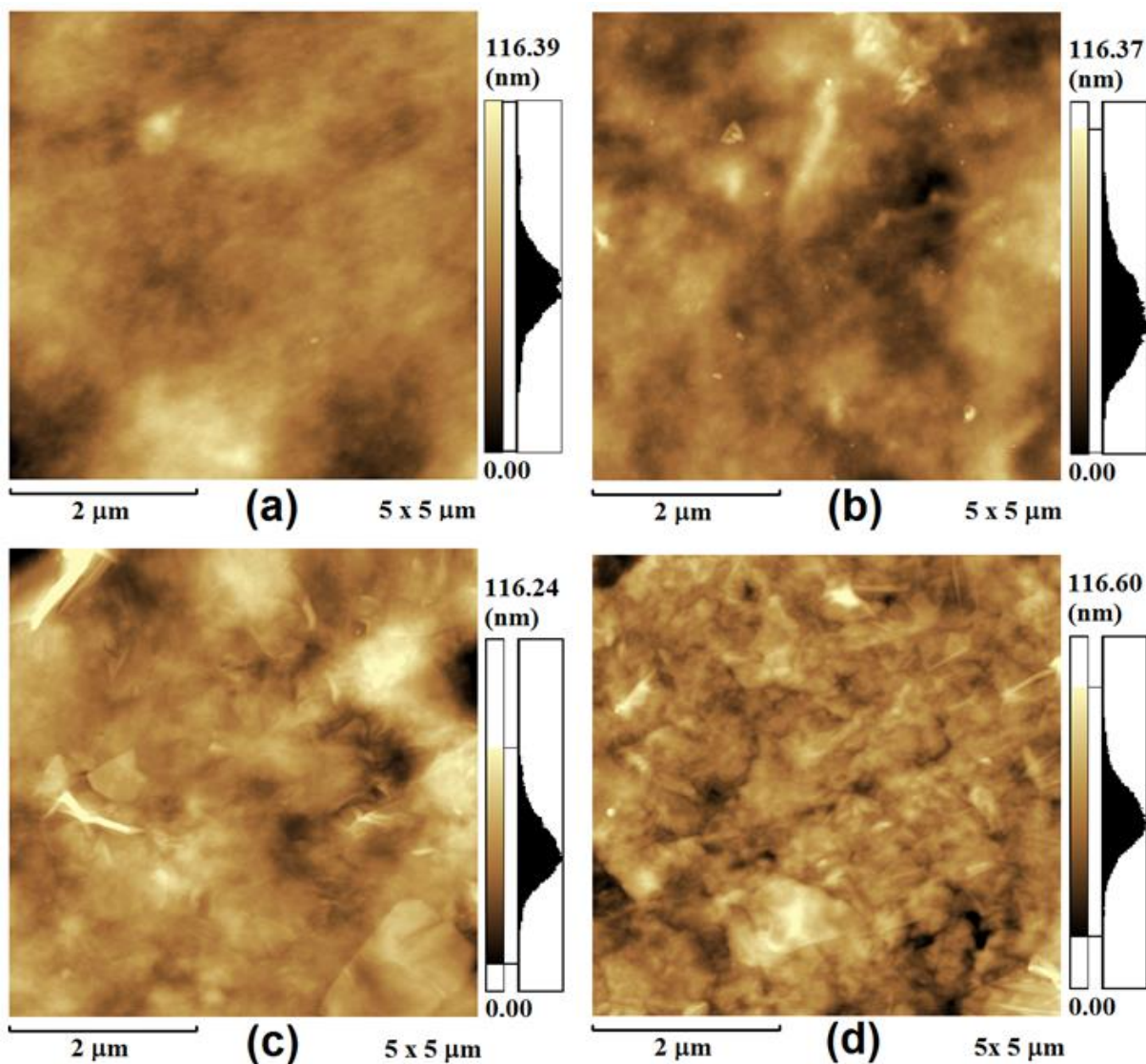


Figura 27. Micrografias obtidas por AFM dos filmes de: (a) PEDOT:PSS puro; (b) GO:PEDOT(10,0%); (c) GO:PEDOT(5,0%) e (d) GO puro.
Fonte: Carolina Ferreira de Matos, 2015 [22].

Essa melhor organização pode contribuir para o comportamento da resistividade elétrica apresentada na Figura 25. A melhoria na condutividade dos filmes compósitos com a adição de PEDOT à mistura pode ser atribuída a um melhor transporte dos portadores de carga entre as folhas de GO, através das cadeias de PEDOT, produzindo o efeito sinérgico entre os compostos que, conforme descrito anteriormente, é creditado à interação entre os orbitais π - π do GO e do PEDOT. Essa interação será mais pronunciada quanto melhor for a organização espacial dos materiais, pois a condutividade elétrica está intimamente associada à mobilidade dos portadores de carga, que por sua vez será mais efetiva quanto melhor for a cobertura de PEDOT no entorno das folhas de GO. O trabalho de Gil H. Kim *et al.* relata um comportamento bastante similar a esse, reportando uma melhora na condutividade do polímero devido a um aumento na

mobilidade dos portadores que por sua vez é proporcional a quantidade em massa de grafeno adicionado ao compósito [110]. Além disso, a análise da morfologia ajuda a compreender a razão pela qual existe uma proporção de mistura ótima: conforme mencionado anteriormente a característica isolante GO diminui conforme a proporção de polímero cresce e isso pode ser atribuído à uma melhor cobertura da folha de GO devido ao polímero e isso pode ser visto a partir da comparação da morfologia do filme de GO:PEDOT(5,0%) na Figura 27 (c) e daquele de GO puro na Figura 27 (d). No entanto, dada que a similaridade da morfologia dos filmes do compósito GO:PEDOT(10,0%) e do PEDOT:PSS puro, apresentadas nas Figura 27 (b) e (a), respectivamente, podemos inferir que o excesso de polímero em relação a quantidade de óxido de grafeno nesse compósito induz ao filme características predominantes do PEDOT:PSS, tanto do ponto de vista morfológico, como pode ser visto nas micrografias quando do ponto de vista de condutividade elétrica. Com isso, temos que o efeito sinérgico entre GO e PEDOT diminui conforme a razão de mistura se afasta do valor de proporção ótimo. Isso também é o caso dos compósitos com menor concentração PEDOT:PSS, cuja morfologia – não apresentada aqui por brevidade – se assemelha à do GO puro, tal qual seu comportamento óptico e elétrico.

4.2.1.1 Efeito da diluição da solução de PEDOT:PSS

A motivação para a análise que será apresentada nesta seção é investigar o efeito da diluição da solução de PEDOT:PSS nas características dos filmes nela baseado. Isso por que, a dúvida que restava antes dessa parte do estudo é se a diluição feita ao adicionar a dispersão de GO:H₂O à solução de PEDOT:PSS poderia ser o efeito dominante na melhora das propriedades elétricas dos filmes compósitos, de modo que, caso essa hipótese se confirmasse, o GO estaria na realidade atrapalhando a performance elétrica do compósito e bastava adicionar mais água ao PEDOT:PSS para obter uma melhor organização do material em estado sólido, quando no filme fino.

Na etapa anterior do trabalho, a solução de PEDOT:PSS em água era adicionada em recipientes que continham a dispersão aquosa de GO. Aqui procedeu-se da mesma forma, com a diferença que a solução do polímero foi adicionada em recipientes que continham apenas água destilada. Após a isso realizou-se o mesmo processo de agitação que no caso dos compósitos, por 24 horas. A Tabela 2 a seguir explicita a quantidade de água adicionada em cada um dos casos selecionados. Note-se que o procedimento é bastante similar, de modo que inclusive o nome das novas soluções são similares aos dos compósitos, com a óbvia ausência do GO.

Tabela 2: Razão de diluição do PEDOT:PSS em água.

	Volume de H ₂ O na mistura (μL)	Volume de PEDOT:PSS na mistura (μL)
PEDOT(1,0%)	3000	3
PEDOT(5,0%)	3000	15
PEDOT(10,0%)	3000	30

A Figura 28 apresenta o espectro de transmitâncias do conjunto PET/PEDOT:PSS para diferentes espessuras do filme de polímero condutor, obtidas pela deposição do mesmo volume (75 μL), das diferentes soluções diluídas. Nesse caso, os filmes foram obtidos da mesma maneira que no caso dos compósitos: depositados diretamente sobre os substratos de PET, secos em condições ambientes e tratados termicamente à 80 °C, por 30 min em atmosfera ambiente. O resultado para os espectros de transmitâncias são, conforme o esperado, quanto maior a espessura dos filmes de PEDOT:PSS, menor a transmitâncias para todos os comprimentos de onda analisados.

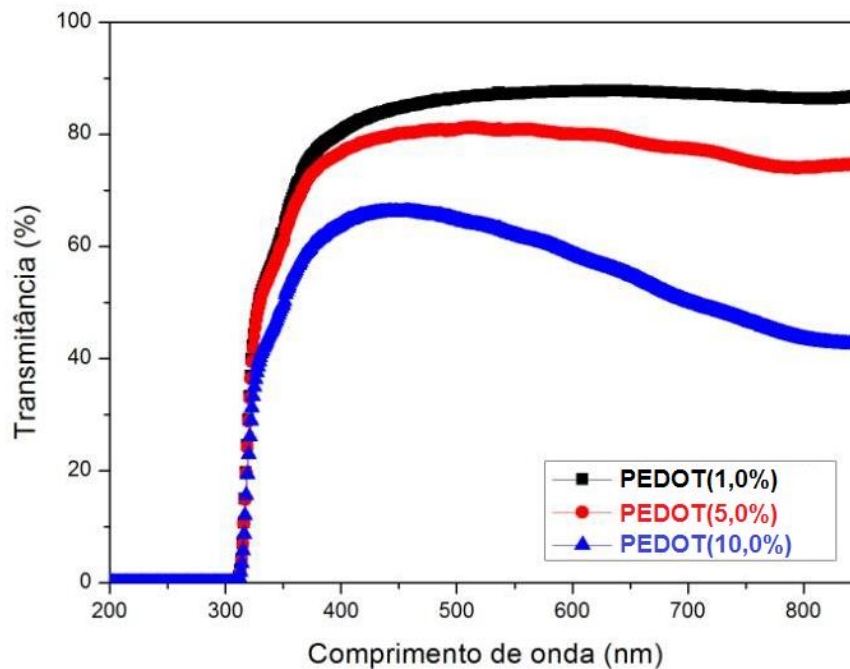


Figura 28. Espectros de transmitâncias do conjunto substrato/PEDOT:PSS (depositado por deposição direta – “*drop casting*”), com diferentes espessuras do filme, conforme legenda interna.
Fonte: O autor, 2015 e [101].

As resistências de folha medida e a resistividade elétrica calculada desses filmes são apresentadas na Figura 29. Dessa figura notamos que, conforme esperado, a resistência de folha

diminui com o aumento da espessura. Porém, a resistividade se mantém no mesmo patamar a partir da concentração de 5,0% (de PEDOT em água).

Com isso, temos que mesmo com os filmes de PEDOT:PSS exibindo maiores transmitâncias para uma mesma espessura frente aos filmes do compósito, em particular o compósito GO:PEDOT(5,0%), vemos que o fator preponderante, resistência de folha, e consequentemente resistividade, dada a equação 08, do compósito é mais adequado à aplicação desejada, conforme discussão anterior.

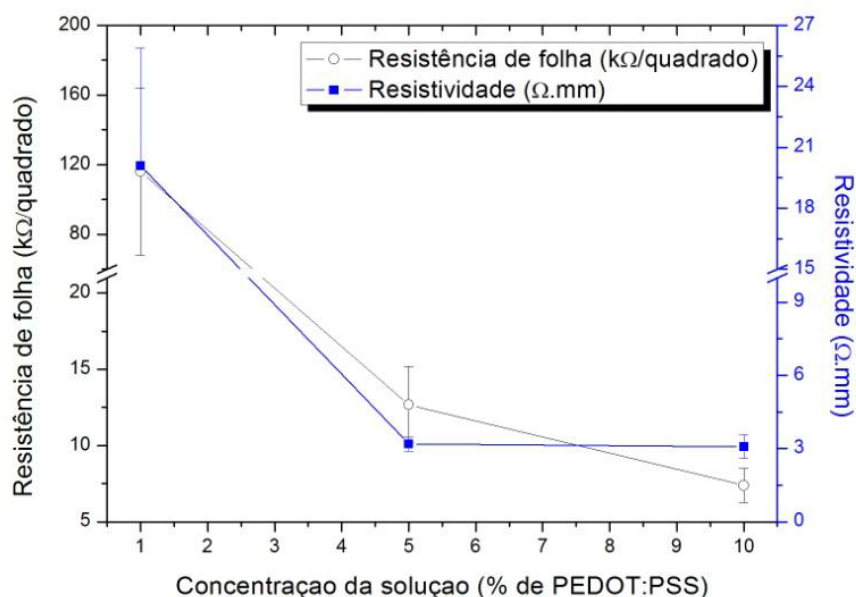


Figura 29. Dependência da resistência de folha e resistividade do filme de PEDOT:PSS (depositado sobre PET) com a concentração da solução de PEDOT:PSS.
Fonte: O autor, 2015 e [101].

Partes desses resultados foram obtidas em colaboração com a estudante de iniciação científica, Liliane C. Gonçalves e apresentados em seu projeto de pesquisa no 21º Evento de Iniciação Científica (EVINCI) da UFPR [101]. A estudante ganhou o prêmio de melhor trabalho em seu simpósio.

4.2.2 Efeito da Espessura

Uma vez que a concentração ótima, ou um valor muito próximo disso, foi encontrado, o estudo seguiu investigando como variam as propriedades dos filmes em função da espessura e da temperatura de tratamento térmico do filme. Para tanto, optou-se por trabalhar apenas com o compósito GO:PEDOT(5,0%), por este ter apresentado a menor resistividade dentre as proporções de mistura investigadas. A presente seção exhibe o estudo da influência da espessura nas propriedades ópticas e elétricas dos filmes do compósito.

Com o uso da técnica de deposição direta é possível controlar a espessura do filme alterando o volume de solução depositada em substratos de mesmo tamanho. Com efeito, a Figura 30 apresenta os espectros de transmitância óptica, também obtidos pela técnica de espectrofotometria UV-Vis. A Tabela 3 sumariza a quantidade de solução depositada em substratos de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ de tamanho e as respectivas espessuras, obtidas pela técnica de perfilometria de contato, assim como a quantidade de solução por metro quadrado em cada caso.

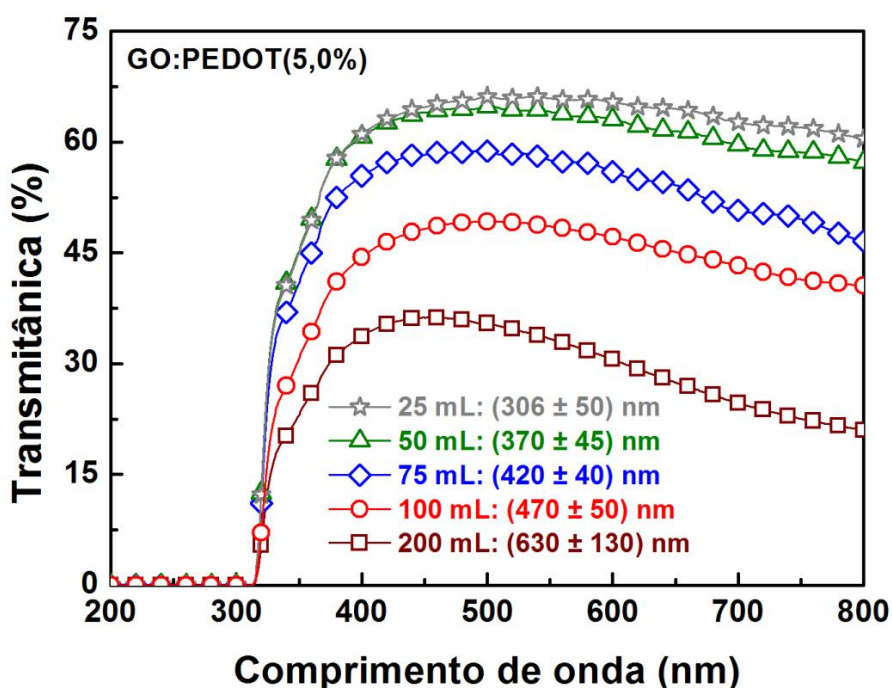


Figura 30. Espectros de transmitâncias do conjunto substrato/compósito – GO:PEDOT(5,0%), com diferentes espessuras do filme compósito, conforme legenda interna.
Fonte: o autor, 2015.

Dos espectros apresentados na Figura 30 verifica-se que de controlando a espessura do filme compósito é possível controlar sua transmitância, pois o filme fica mais opaco conforme

sua espessura aumenta. A Tabela 3 também mostra que é necessária uma quantidade pequena, em volume de solução para cobrir um metro quadrado de substrato.

Tabela 3: Volume em solução do compósito GO:PEDOT(5,0%) depositado no substrato de PET com as espessuras e razão volume/área correspondentes.

Volume de Solução (μL)	Espessura do Filme (nm)	Volume de solução por área de substrato (L m^{-2})
25	306 ± 50	0,11
50	370 ± 45	0,22
75	420 ± 40	0,33
100	470 ± 50	0,44
200	630 ± 130	0,89

Com respeito ainda do estudo da espessura, as resistências de folha dos filmes discriminados na Tabela 3, e cujas transmitâncias são exibidas na Figura 30 foram analisadas pela técnica das 4 pontas. A Figura 31 mostra a dependência da resistência de folha e da resistividade com a espessura.

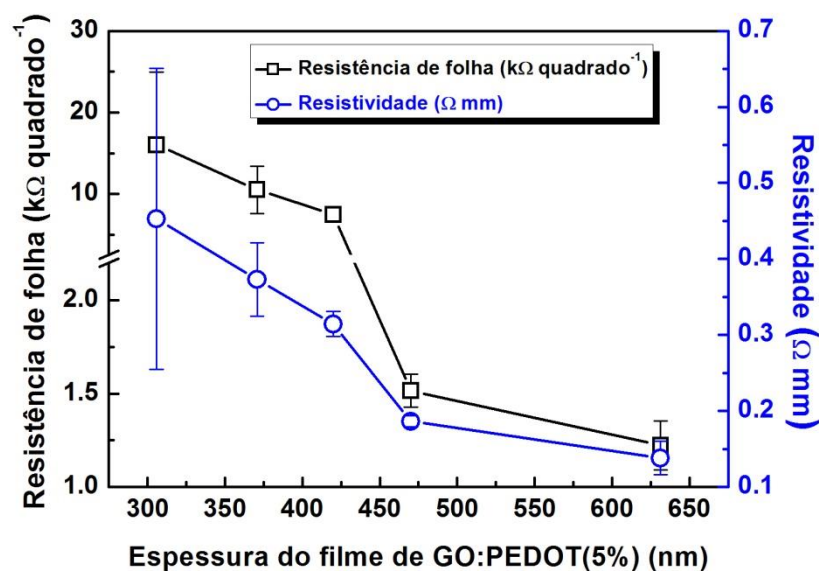


Figura 31. Dependência da resistência de folha com a espessura do compósito GO:PEDOT(5,0%), depositado sobre PET.

Fonte: O autor, 2015.

Dessas medidas podemos concluir que a espessura $470 \pm 50 \text{ nm}$ é a mais próxima de um valor ótimo para a aplicação desejada. Isso se justifica, pois além de uma transmitância

apreciável, a resistividade, conforme visto na equação 08 ($\rho = t R_s$) é similar a do filme mais escuro e espesso. A queda abrupta no valor de resistividade quando a espessura aumenta de 400 nm para 470 nm pode ser creditada a uma mudança no regime de condução no filme, que é esperada para filmes finos quando esses atingem um valor de espessura tal que a rugosidade de sua superfície deixa de ser fator preponderante no fenômeno de retro espalhamento de portadores [102]. A partir desse valor o regime de condução será muito próximo do valor “*bulk*” e a resistividade diminuirá pouco com o aumentar da espessura, como pode ser observado comparando as resistividades dos filmes de 470 e 630 nm, na Figura 31.

4.2.3 Efeito da Temperatura

De posse de concentração e espessura otimizadas, o estudo seguiu analisando a influência do tratamento térmico nas propriedades dos filmes compósitos. O gráfico apresentado na Figura 32 mostra os espectros de transmitância dos filmes de GO:PEDOT(5,0%), tratados termicamente a diferentes temperaturas. Esses tratamentos foram realizados na placa de aquecimento, em atmosfera ambiente, por 30 min.

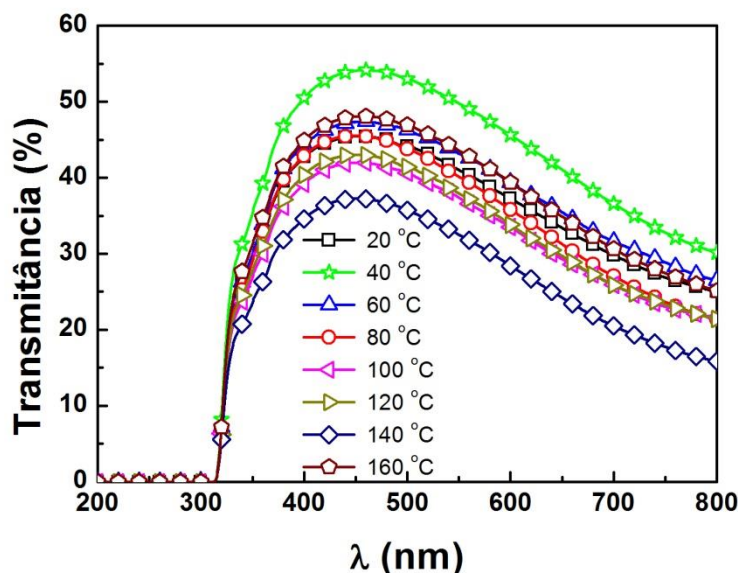


Figura 32. Espectros de transmitâncias do conjunto substrato/compósito – GO:PEDOT(5,0%), tratado termicamente a diferentes temperaturas, conforme legenda interna.

Fonte: o autor, 2015.

Dos espectros apresentados na Figura 32 nota-se pouca influência da temperatura na transmitância dos filmes. A pequena variação que se observa pode ser creditada a pequenas

variações da espessura dos filmes, indesejadas nesse estudo, porém inevitáveis, dada a imprecisão inerente ao método de deposição direta.

O gráfico da Figura 33 mostra a dependência da resistividade e da rugosidade do filme, obtida por perfilometria de contato, em função da temperatura.

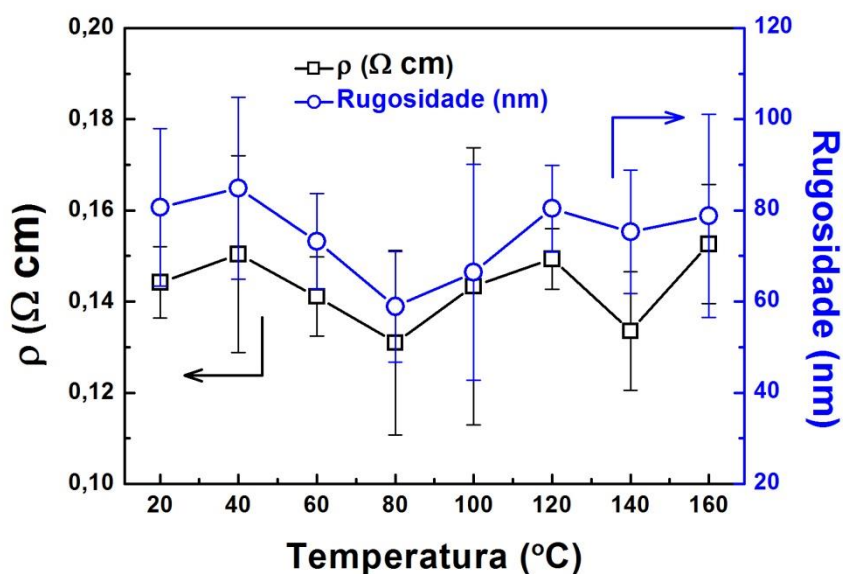


Figura 33. Dependência com a temperatura da (esquerda) resistividade e (direita) rugosidade dos filmes de GO:PEDOT(5,0%).

Fonte: o autor, 2015.

Desses valores vemos que, embora a influência da temperatura na transmitância dos filmes seja praticamente desprezível, o efeito é considerável em sua performance elétrica. O menor valor de resistividade para a temperatura nesse caso é creditado ao menor valor de rugosidade média quadrática, obtido para o filme tratado a 80 °C. A correlação entre a rugosidade dos filmes e sua condutividade é feita com base no argumento de que um filme menos rugoso terá menos portadores de carga retro-espalhados na interface, e isso corrobora com a literatura, que diz que sugere que para filmes de mesma natureza, aquele mais plano terá maior taxa de reflexão especular na interface [22]. Entretanto, esse argumento deve ser usado com parcimônia, valendo apenas para filmes cujo transporte no interior do material (“*bulk*”) seja o mesmo. Não vale na comparação de compósitos cuja razão de mistura não seja a mesma, *e.g.* GO:PEDOT(10,0%) tem uma morfologia mais regular, portanto uma superfície menos rugosa que o compósito GO:PEDOT(5,0%), isso por si só não garante que o primeiro será mais condutor que o segundo, e justamente o contrário ocorre, em razão de que a condutividade é diferente no interior do material, não sendo somente uma questão de morfologia da superfície. Agora, a razão pela qual a temperatura de tratamento térmico influencia a morfologia está

correlacionada com a quantidade de água residual que resta nos materiais que foram secos a temperaturas muito baixas para removê-la, disso decorre que a resistividade será maior por um segundo fator, os dipolos dessas moléculas de água remanescentes no filme são indesejados e podem atenuar o campo elétrico dentro do material. Já a temperaturas muito altas, outros grupos funcionais começam a ser removidos do GO, começando assim um processo de redução, que além de alterar a morfologia pode fazer com que os grupos funcionais responsáveis por aderir o PEDOT ao GO e ao mesmo tempo segregar o PSS também sejam removidos, isso seria um segundo mecanismo de aumento na resistividade [89,22]. Isso posto, também deixa inalterada a análise das seções anteriores que tratam o compósito GO:PEDOT(5,0%), tratado à 80 °C e com espessura da ordem de 450 nm como ótimo, dentre os compósitos e das condições estudadas aqui. A Figura 34 apresenta as micrografias dos filmes tratados a diferentes temperaturas.

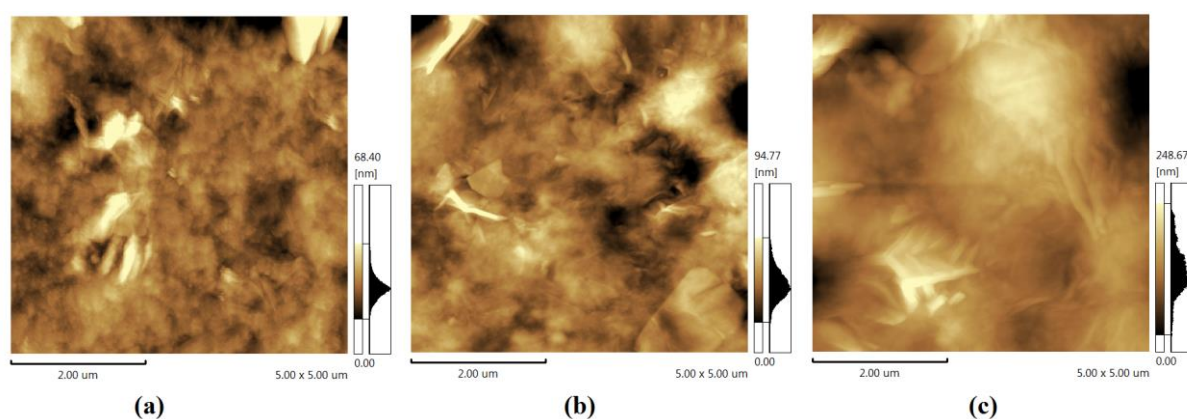


Figura 34. Micrografias (obtidas por AFM) dos filmes de GO:PEDOT(5,0%) sobre PET, tratados termicamente a (a) 20°C, (b) 80 °C e (c) 120 °C.

Fonte: Carolina F. de Matos, 2015.

As micrografias apresentadas na Figura 34 corroboram com a análise feita acima, mostrando uma morfologia mais regular para o filme tratado a 80 °C em comparação com aquele tratado a 120 °C (Note-se a diferença na escala). Embora o filme tratado a 20 °C apresente uma morfologia mais regular (Novamente deve-se atentar para a diferença na escala), seu desempenho é prejudicado pelo excesso de água que, para essa temperatura de tratamento térmico ainda é abundante e prejudica a condução.

4.3 Dispositivos

4.3.1 Influência da proporção GO:PEDOT no desempenho dos dispositivos

Os filmes compósitos descritos na seção anterior foram aplicados como eletrodos transparentes em células solares orgânicas na estrutura de bicamada. A presente seção exibe o impacto da razão de mistura entre GO e PEDOT no desempenho dos dispositivos.

As curvas da densidade de fotocorrente (J) em função da tensão externa aplicada (V), dos dispositivos sob iluminação AM1.5G são apresentadas na Figura 35. As características mais importantes dos dispositivos são sumarizadas na Tabela 4. Estes valores dizem respeito aos melhores dispositivos dos cinco que cada amostra contém.

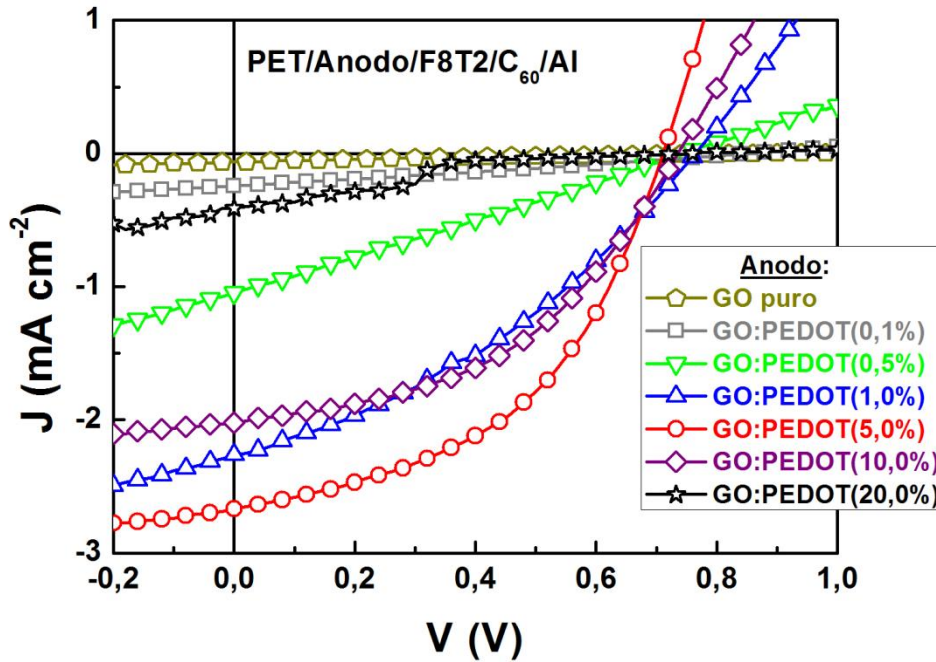


Figura 35. Curvas da densidade de corrente *versus* tensão aplicada para os dispositivos sob iluminação AM1.5G. Arquitetura das células: PET/Ânodo/F8T2/C₆₀/Al. Fonte: O autor, 2015 [22].

A densidade de fotocorrente de curto circuito (J_{SC}) e a tensão de circuito aberto (V_{OC}) são obtidas diretamente das curvas $J(V)$ da Figura 35. O fator de preenchimento (FF) é calculado com o uso da equação 01, a eficiência de conversão de potência (η) é obtida através da equação 02, a resistência em série dos dispositivos (R_s) via equação 03a e a resistividade (ρ) dos filmes utilizados como ânodos utilizando a equação 08.

Dentre os resultados apresentados, destaca-se o desempenho do dispositivo cujo ânodo é o filme de GO:PEDOT(5,0%). Do gráfico da Figura 35 como um todo, vemos que a densidade

de fotocorrente dos dispositivos é maior quanto menor é a resistividade do anodo. Ao mesmo tempo, essa fotocorrente não segue a tendência da transmitância dos anodos, que diminui com o aumento da proporção de PEDOT. Isso indica que a quantidade preponderante, no regime de resistividades e transmitâncias observadas nesse trabalho é a componente elétrica, salvo no caso do dispositivo baseado no eletrodo de GO:PEDOT(20,0%), cujo filme compósito possui a mesma resistividade média que o GO:PEDOT(10,0%); porém, o primeiro é praticamente opaco apresentando uma transmitância menor que a metade do segundo em todo espectro visível, conforme pode ser visto nos espectros de transmitâncias apresentados na Figura 24. Nesse regime, a transmitância se torna preponderante.

O fator de preenchimento dos dispositivos segue a mesma tendência da fotocorrente. Além disso, a resistência em série dos dispositivos é menor quanto menor a resistividade do compósito. Entretanto, a tensão de circuito aberto é praticamente a mesma para todas as células. A eficiência por sua vez, como grandeza dependente de todas as demais que é,

Tabela 4: Características dos dispositivos na estrutura: PET/Ânodo/F8T2/C₆₀/Al, retiradas das curvas das Figura 26 e Figura 28 (b), em função da condutividade dos diferentes ânodos.

Anodo	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω cm ²)	ρ (Ω cm)
GO puro	0,77	0,03	25,4	0,005	1571	40,32
GO:PEDOT(0,1%)	0,78	0,24	27,0	0,056	1451	5,86
GO:PEDOT(0,5%)	0,74	1,05	26,0	0,20	652,8	1,96
GO:PEDOT(1,0%)	0,76	2,29	35,0	0,60	183	0,40
GO:PEDOT(5,0%)	0,71	2,75	52,3	1,10	72	0,13
GO:PEDOT(10,0%)	0,74	2,00	45,0	0,67	134	0,25
GO:PEDOT(20,0%)	0,76	0,42	21,0	0,063	896	0,25
PEDOT puro (centrifugação)	0,74	2,41	26,7	0,48	352	0,36

acompanha a tendência observada no comportamento de J_{sc} , FF , R_s e ρ em função da quantidade de polímero no compósito. Contudo, a causa primeira desses efeitos observados pode ser creditada à dependência da resistividade com a razão de mistura do compósito. Essa análise está em excelente acordo com a abordagem proposta por Jonathan D. Servaites *et al.*, que consiste em separar a resistência em série do dispositivo em duas contribuições distintas [89], na forma:

$$R_S = R_{S,1} + R_{S,anodo} , \quad (09)$$

Onde R_S é a resistência interna total do dispositivo; $R_{S,1}$ carrega as contribuições da camada ativa, interfaces e cátodo e $R_{S,anodo}$ é a contribuição à resistência total devida exclusivamente ao eletrodo transparente. Os autores relacionam essa última parcela da resistência em série do dispositivo com a resistividade do eletrodo na forma:

$$R_{S,anodo} = \frac{\rho_{anodo} w^2}{3h_{anodo}} + \frac{\rho_{anodo} w w'}{h_{anodo}} , \quad (10)$$

Onde ρ_{anodo} é a resistividade do eletrodo transparente; w é a largura da célula (suposta quadrada); h_{anodo} é a espessura do anodo e w' é alguma distância adicional que o portador de carga precisa viajar, ainda através do anodo, antes de ser coletado. Com a resistência em série escrita dessa forma vemos que a componente $R_{S,1}$ será constante caso as outras camadas do dispositivo não seja alteradas (*i.e.* camada ativa, cátodo, interfaces), além disso, $R_{S,anodo}$ dependerá apenas da geometria de cada dispositivo (espessura, área da região ativa e distâncias adicionais até o coletor) e se esse fator se mantiver constante, a resistência em série total será função exclusivamente da resistividade do eletrodo transparente. Os autores desse trabalho vão além, analisando os efeitos de R_S nas características do dispositivo, com o uso da equação proposta por William B. Shockley Jr. Em 1949 [111]:

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{e(V - JR_S)}{nk_B T} \right) - 1 \right] + \frac{V - JR_S}{R_{shunt}} - J_L , \quad (11)$$

Onde J_0 é a corrente reversa de saturação, e é a carga elementar, V é a voltagem da célula, J é a densidade de corrente, n é o fator de idealidade do diodo, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e J_L é a densidade de fotocorrente gerada antes de qualquer processo de recombinação ou perda. A equação 11 pode ser derivada de diferentes maneiras [78], dentre as quais a que seja provavelmente mais didática é através do uso das leis de Kirchhoff no diagrama de circuito equivalente de uma célula solar, apresentado na Figura 11 (a), da seção 1.5.2 [84].

O efeito direto da redução da resistividade dos eletrodos transparentes encontrado na referência [78,84,89] é a diminuição na resistência em série dos dispositivos lá reportados. Em consequência disso, há um expressivo aumento na densidade de corrente de curto-circuito, fator de preenchimento e consequentemente na eficiência das células, sem nenhum prejuízo da tensão de circuito aberto.

Mesmo com o fato da equação proposta por Shockley ser originalmente pensada para dispositivos inorgânicos, Servaites e colaboradores, assim como uma infinidade de outros grupos de pesquisa, a aplicam com sucesso a dispositivos orgânicos [65]. Similarmente, mesmo embora a discussão da referência [89] seja para dispositivos orgânicos na estrutura de heterojunção em volume e baseada em materiais diferentes dos que são explorados nesse trabalho, os argumentos físicos são gerais o suficiente para serem válidos em ambas as situações. As justificativas para essa afirmação são as seguintes: (i) neste trabalho, as camadas ativas, interfaces e cátodo foram mantidas constantes, dessa forma a contribuição desses elementos para a resistência em série é uma constante; (ii) mesmo com certas limitações do ponto de vista experimental para reproduzir as mesmas áreas ativas e distâncias eletrodo-coletor, podemos considerar os dispositivos como, no mínimo, muito similares do ponto de vista de geometria e por último (iii) *a posteriori*, os resultados aqui obtidos com a discussão apresentada estão em acordo qualitativo e quantitativo, tanto com relação aos melhores dispositivos de cada amostra, vide as curvas $J(V)$ sob iluminação, apresentadas na Figura 35 e cujas características de célula foram sumarizadas na Tabela 4, quando do ponto de vista dos valores médios, considerando todos os dispositivos de todas as amostras, apresentados na Figura 36, que foi montada com o intuito de investigar a correlação da eficiência dos dispositivos com as características acima mencionadas para o presente caso. Essas quantidades foram colocadas lado a lado, em função do volume de PEDOT nos gráficos da Figura 36. Estes valores dizem respeito à estatística feita com base nos 5 dispositivos de cada amostra, donde se obteve a média e o desvio padrão.

As ressalvas com relação ao uso do modelamento proposto ao presente caso residem fundamentalmente nas diferenças e especificidades dos dispositivos propostos em cada trabalho (*i.e.*, inorgânico no caso de Shockley, orgânico na estrutura de blenda no trabalho de Servaites e orgânico na estrutura de bicamada apresentado aqui), na simplicidade do modelo de CE baseado em um único diodo e nas limitações experimentais enfrentadas aqui. Mesmo assim, vemos a mesma correlação entre a resistividade dos filmes de GO:PEDOT, que varia conforme apresentado na Figura 25, apresentando um mínimo para o compósito GO:PEDOT(5,0%), e a resistência em série dos dispositivos, veja Figura 36 (c) e (d). Decorre disso, que a densidade de corrente de curto circuito e o fator de preenchimento apresentam um máximo para o dispositivo cujo eletrodo transparente é baseado nesse compósito, chegando a $\eta = 1,10\%$, conforme apresentado nas Figura 36 (a) e (b). Consequentemente a eficiência apresenta a mesma tendência. Essa análise também se aplica para as curvas apresentadas na Figura 35 e

respectivos valores detalhados na Tabela 4, referentes aos melhores dispositivos em cada amostra.

Com respeito da pequena assimetria da inclinação da curva de resistividade para os compósitos de maior concentração de PEDOT – GO:PEDOT(10,0%) e GO:PEDOT(20,0%) – com relação às inclinações nas variáveis dos dispositivos, devemos lembrar da baixa transmitância apresentada por esses filmes, ver Figura 24. Ou seja, mesmo esses filmes tendo apresentado valores de resistividade comparáveis àqueles com menor proporção de PEDOT:PSS, sua transmitância é baixa a ponto de prejudicar o desempenho dos dispositivos neles baseados.

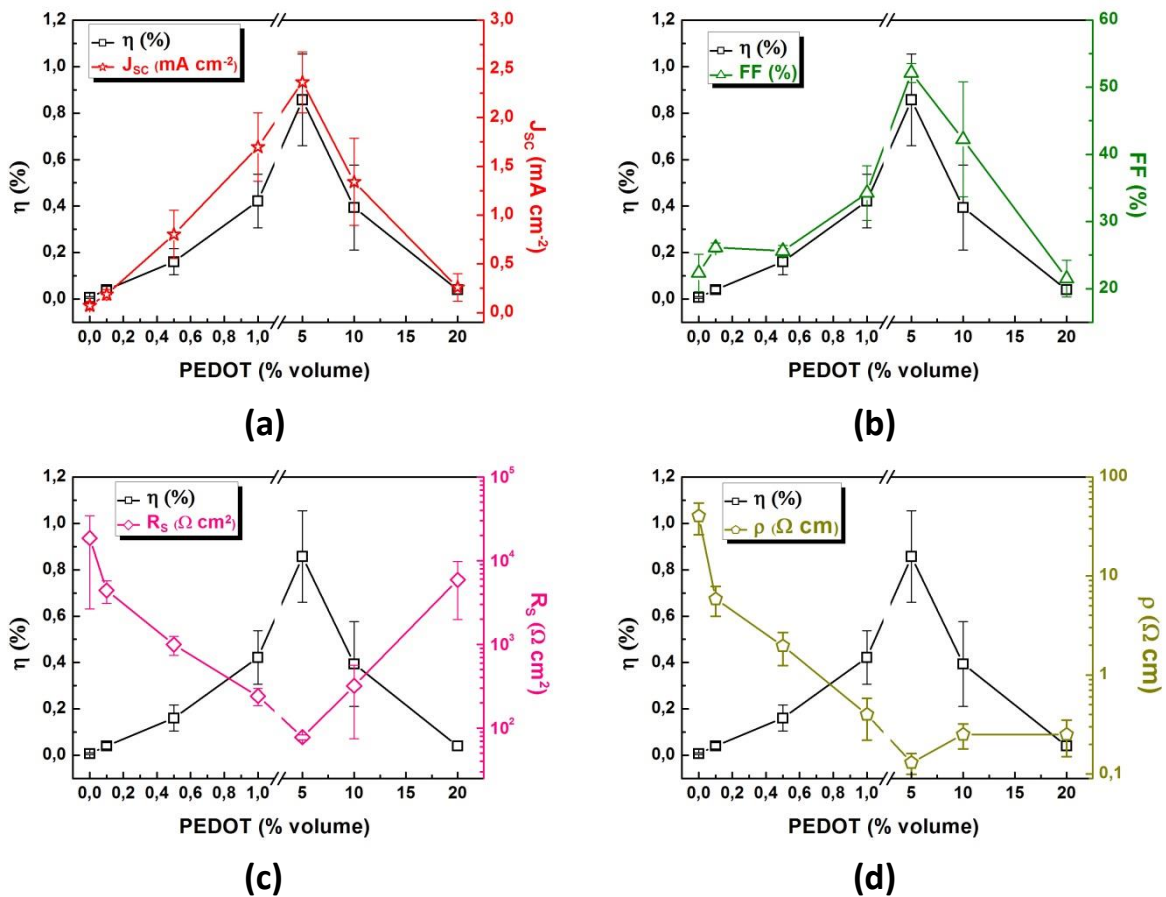


Figura 36. Características dos dispositivos na estrutura PET/Ânodo/F8T2/C₆₀/Al, correlacionadas com a eficiência desses em função do volume de PEDOT na solução do compósito: (a) densidade de corrente de curto circuito, (b) fator de preenchimento, (c) resistência em série e (d) resistividade do ânodo. Estatísticas feitas com base em 5 dispositivos diferentes de cada amostra.

Fonte: O autor, 2015.

Com relação às tensões de circuito aberto apresentadas pelos dispositivos, o gráfico da Figura 37 apresenta uma comparação similar a anterior. A tendência observada para os valores médios é a mesma para os valores máximos (já vistos na Figura 35 e na Tabela 4), pois, assim como reportado por Servaites *et. al.* não há correlação de ρ com o V_{OC} [89]. Isso decorre do fato

de o V_{OC} depender da diferença entre o HOMO do material doador de elétrons (F8T2 no presente caso) e do LUMO do material aceitador (C_{60}). Como a camada ativa é a mesma em todos os dispositivos, poderíamos verificar uma alteração significativa do V_{OC} apenas se os níveis de energia do compósito utilizado como eletrodo mudassem significativamente. Uma vez que isso não se verifica, esses resultados sugerem que o nível de energia (HOMO) do compósito independe da proporção GO/PEDOT.

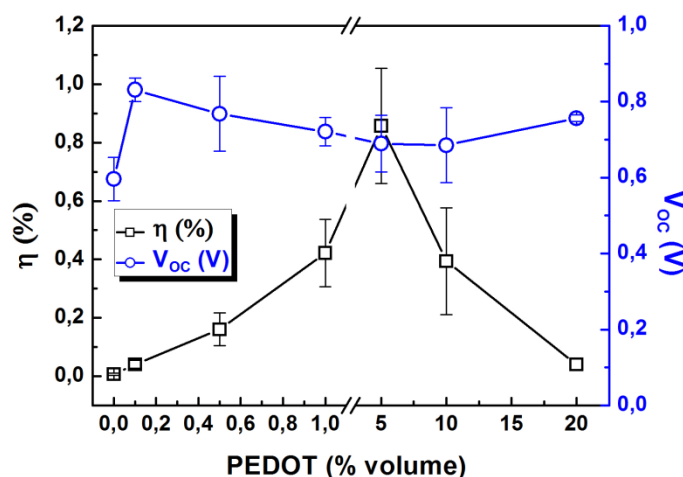


Figura 37. Tensão de circuito aberto dos dispositivos na estrutura PET/Ânodo/F8T2/ C_{60} /Al, correlacionada com a eficiência desses em função do volume de PEDOT na solução do compósito. Estatísticas feitas em base em 5 dispositivos diferentes de cada amostra.

Fonte: O autor, 2015.

Jae C. Yu *et al.* reportam um resultado similar, mostrando que a função trabalho do GO (4,89 eV) e do PEDOT:PSS (4,95 eV) além de próximas, não se alteram quando esses materiais são misturados [112]. Além disso, eles aplicam com sucesso o compósito deles como camada bloqueadora de elétrons em OLEDs. Inclusive, aplicações similares do compósito GO:PEDOT como camada condutora de buracos e/ou bloqueadoras de elétrons em células solares e LEDs têm concentrado grandes esforços de pesquisa, veja por exemplo as referências [10,34,54–61], para citar algumas.

Conclui-se então que, o compósito entre GO e PEDOT apresentado aqui, além de eletrodo transparente, exerce a função de camada coletora de buracos/bloqueadora de elétrons. Isso é possível tanto devido ao tipo de condução do material quanto a seus níveis de energia, que inclusive independem da proporção GO/PEDOT. Dessa forma, o dispositivo proposto aqui possui uma camada a menos que os dispositivos em estrutura similar, propostos na literatura. Essa é uma característica bem-vinda, pois, no processo de confecção das células evita-se pelo menos uma etapa de fabricação, que por sua vez implica em redução dos custos de produção.

4.3.1.1 Dispositivos baseados em eletrodos de PEDOT:PSS (puro)

Com o intuito de comparar os resultados obtidos para os dispositivos baseados nos eletrodos de filmes compósitos, foi construído um dispositivo com a mesma arquitetura, camada ativa e cátodo, porém utilizando um filme de PEDOT:PSS puro como eletrodo transparente. O filme de polímero foi obtido à partir da deposição de sua solução pela técnica de centrifugação. Esse procedimento é usual na literatura sendo que diversos grupos de pesquisa reportam dispositivos similares baseados nesse eletrodo transparente [65]. Os resultados obtidos nesse caso são exibidos na Figura 38, que apresenta na parte (a) o espectro de transmitância do conjunto PET/PEDOT:PSS e na parte (b) a curva $J(V)$ do dispositivo baseado nesse conjunto. Além disso, a Tabela 4 sumariza as características dessa célula.

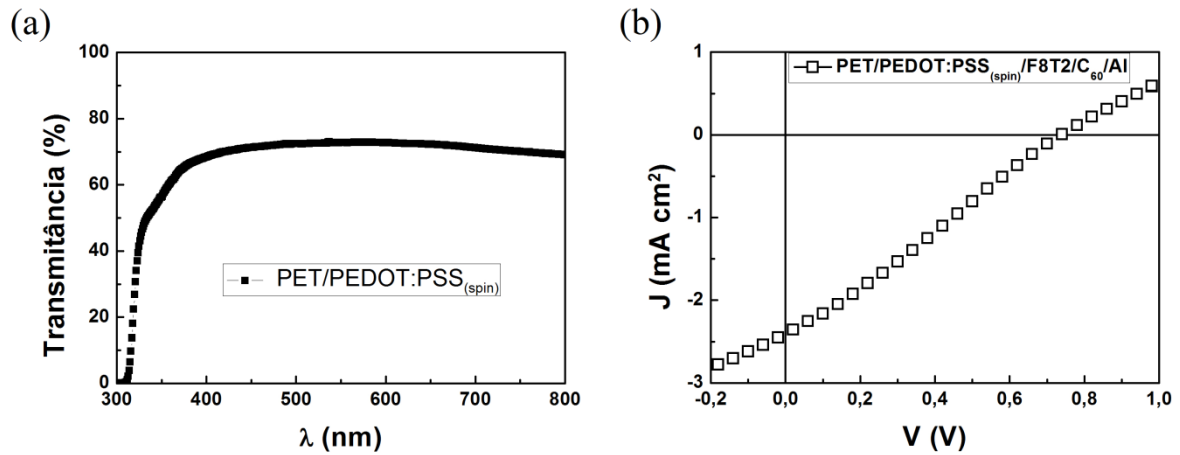


Figura 38. (a) espectro de transmitância do conjunto substrato/filme de PEDOT:PSS obtido pela técnica de centrifugação (spin) e (b) densidade de corrente *versus* tensão aplicada para o dispositivo sob iluminação AM1.5G. Arquitetura da célula: PET/PEDOT:PSS/F8T2/C₆₀/Al.

Fonte: O autor, 2015.

Esse filme de PEDOT:PSS de espessura $t = 80 \text{ nm}$, apresenta uma resistividade $\rho = 0,36 \Omega \text{ cm}$, transmitância máxima $T = 73\%$ a 537 nm ($2,31 \text{ eV}$). Consequentemente o dispositivo PET/PEDOT:PSS/F8T2/C₆₀/Al exibe $R_s = 352 \Omega \text{ cm}^2$, $V_{OC} = 0,74 \text{ V}$, $J_{SC} = 2,41 \text{ mA cm}^{-2}$, $FF = 26,7\%$ que resultam numa eficiência de $\eta = 0,48\%$. Esses resultados corroboram com a análise anterior: apesar de o eletrodo exibir uma transmitância maior, o desempenho do dispositivo nele baseado é limitado pela sua condutividade, que impacta diretamente sobre a resistência em série do dispositivo e consequentemente na densidade de corrente, no fator de preenchimento e na eficiência. Além disso, o V_{OC} permanece inalterado.

4.3.2 Influência da temperatura de tratamento térmico do compósito GO:PEDOT no desempenho dos dispositivos

A Figura 39 apresenta os resultados para os dispositivos baseados nos filmes de GO:PEDOT(5,0%) tratados a temperaturas diferentes.

A Figura 39 exibe as comparações das características das células extraídas das curvas $J(V)$ dos dispositivos sob iluminação AM1.5G, feitas de maneira similar àquela descrita anteriormente. A análise é similar ao caso anterior, pois podemos notar a clara correlação entre a resistividade dos eletrodos com a resistência de série, densidade de fotocorrente, fator de preenchimento e eficiência dos dispositivos, sem prejuízo da tensão de circuito aberto.

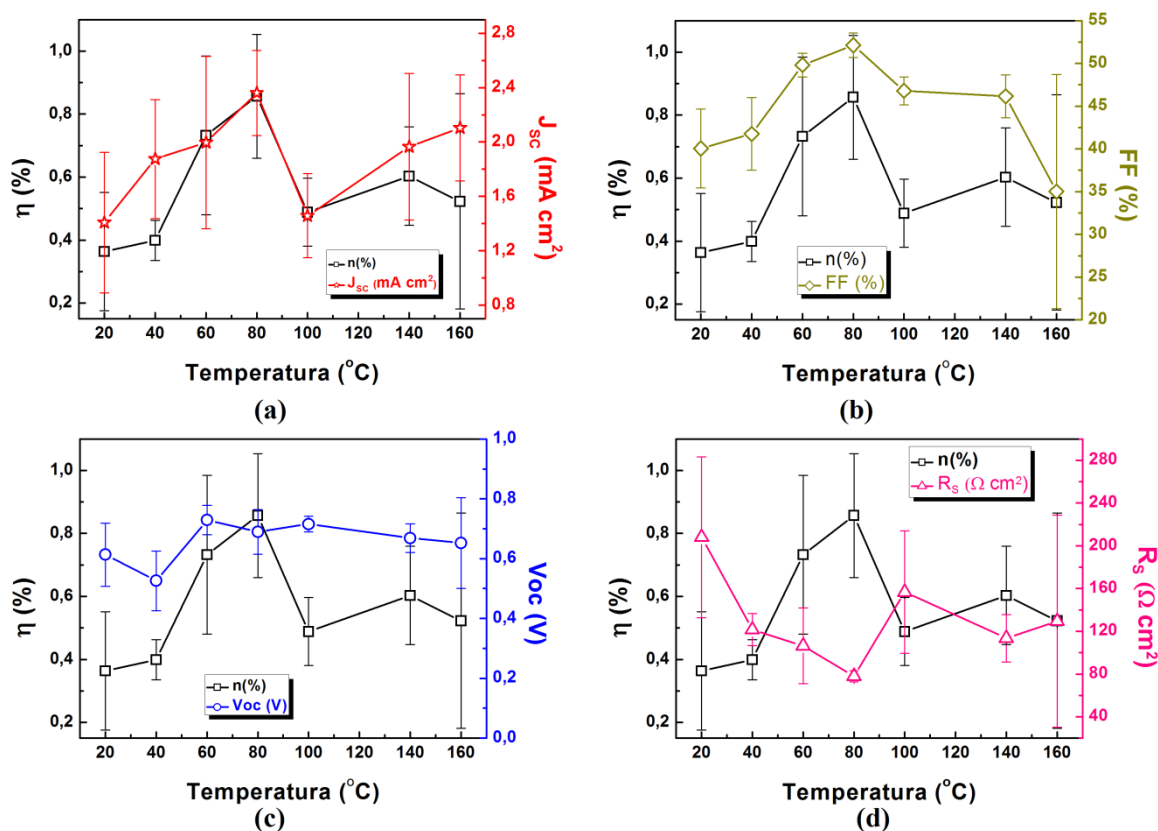


Figura 39. Dependência com a temperatura de tratamento térmico do compósito da eficiência (lado a lado com outros parâmetros) dos dispositivos na arquitetura PET/GO:PEDOT(5,0%)/F8T2/C₆₀/Al
Fonte: O autor, 2015.

Por fim, dada aplicação proposta na presente seção, listamos na Tabela 5 abaixo um breve apanhado dos dispositivos baseados na mesma camada ativa (bicamada entre F8T2/C₆₀), que utilizam outros materiais como conjunto eletrodo/condutor de buracos (CB).

Dos resultados apresentados na Tabela 5, notamos que, embora os valores apresentados no presente trabalho sejam ligeiramente menores que àqueles já reportados na literatura, destaca-se o fato de o dispositivo proposto aqui atingir esses valores utilizando materiais mais baratos e de mais fácil processamento, além de que, o dispositivo aqui apresentado conta com uma camada a menos, consequentemente com menos etapas de fabricação.

Tabela 5: Características dos melhores dispositivos na estrutura Substrato/Ânodo/F8T2/C₆₀/Al, de diferentes trabalhos em comparação com os obtidos aqui.

Substrato/ Eletrodo/ CB	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm⁻²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω cm²)	T à 550 nm (%)	Ref.
PET/ PANI:CNT/ PEDOT:PSS	0,73	6,85	45,1	2,27	~10	~90	[68]
Vidro/ FTO/ PEDOT:PSS	0,91	4,79	50,0	2,10	77	~80	[53]
PEI/ ITO/ PEDOT:PSS	0,49	4,44	58,0	1,30	17	~70	[83]
PET/ GO:PEDOT (5,0%)	0,71	2,75	52,3	1,10	72	~50	[Este trabalho]
PET/ PEDOT:PSS (spin)	0,74	2,41	26,7	0,48	352	~70	[Este trabalho]

5 Conclusões

O presente trabalho reporta uma maneira fácil de sintetizar um material compósito baseado em GO. Esse óxido é derivado da grafite mineral cristalina, que é uma “*commodity*”, extraída às toneladas do solo brasileiro. Dessa forma, o compósito final possui um baixo custo e, como visto na seção 1.5.1, o alto preço é o principal empecilho na difusão de células solares baseadas em silício. Além disso, como o material é apresentado como alternativa ao ITO e no Brasil não há jazida conhecida do elemento índio, a difusão do compósito GO:PEDOT proposto nesse trabalho pode proporcionar um menor custo de dispositivos nele baseados, além de configurar uma questão que tange a soberania nacional sobre os materiais e suas tecnologias, pois, embora o PEDOT:PSS seja atualmente um produto importado, é possível produzi-lo no Brasil.

A solução do compósito é baseada em água e isso caracteriza outra vantagem do ponto de vista do baixo impacto ambiental que estaria atrelado a uma eventual produção em larga escala desse compósito. Além disso, todos os processos de síntese evitam o uso de materiais tóxicos e explosivos, como a hidrazina e outros, comumente empregados na síntese e funcionalização de compósitos similares reportados na literatura. Também optou-se por utilizar a forma oxidada do grafeno, ao invés da reduzida. Isso implica em uma etapa a menos no processo de obtenção desse material. Dessa forma, o compósito aqui apresentado é o sistema mais básico possível: mistura-se apenas GO e PEDOT:PSS, sem o uso de surfactantes, ou ainda outros materiais. Partindo dessa abordagem e com o uso de técnicas básicas de caracterização de materiais, podemos endereçar os resultados e as contribuições de cada composto para as propriedades da mistura.

A confecção do filmes transparentes e condutores também é feita segunda uma abordagem diferente daquelas difundidas na literatura. A temperatura de tratamento térmico ótima reportada aqui é de 80 °C, praticamente a metade daquela utilizada por diversos autores, conforme descrito na seção 1.3. Também se evitou o uso de câmaras de vácuo, e essas duas características implicam em menores custos de fabricação, além de serem vantajosas para aplicações em eletrônica flexível, dado que os substratos plásticos, em geral, degradam quando expostos a altas temperaturas e o vácuo intensifica os efeitos da temperatura.

Os procedimentos de fabricação dos eletrodos são compatíveis com técnicas de deposição amplamente difundidas em escala industrial, como impressão por jato de tinta e de rolo para rolo. Isso se torna interessante para fabricação de células solares flexíveis em larga escala, o que contribui para uma maior difusão dessa tecnologia.

O compósito apresenta uma transmitância óptica apreciável que, junto dos valores de resistividade apresentados o tornam atrativo para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Além disso, suas propriedades de condução elétrica apresentam uma excelente estabilidade mecânica, mantendo o seu valor mesmo após 1000 ciclos de torção. Esse desempenho é inclusive superior ao do polímero sozinho. Isso torna a mistura GO:PEDOT é atrativa para aplicações em eletrônica flexível.

Foi visto que a transmitância dos filmes compósitos diminui com o aumento da quantidade de polímero adicionada à mistura. Em contrapartida a resistividade do compósito diminui com o aumento da concentração de polímero até certo limite mínimo, a partir do qual volta a crescer para maiores concentrações de PEDOT. Esse comportamento que é característico de um efeito sinérgico entre GO e PEDOT, já foi reportado na literatura, e é oriundo das interações entre os orbitais π - π desses materiais, o que acarreta em diversos efeitos, tais como o aumento da concentração de portadores de carga e no aumento da mobilidade desses e também à transições conformacionais no polímero, induzidas pelo óxido. Isso por sua vez acarreta numa maior condutividade do filme compósito, que depende de uma proporção de mistura ótima que está associada a uma morfologia característica, na qual as cadeias de polímero recobrem de maneira eficiente as folhas de óxido de grafeno. Isso foi visto nas micrografias obtidas pela técnica de microscopia de força atômica. E foi possível atribuir as características morfológicas ao comportamento da resistividade elétrica de cada filme.

Os filmes compósitos foram aplicados com sucesso como eletrodos transparentes em células solares orgânicas em estrutura de bicamada baseadas em substrato plásticos. O desempenho desses dispositivos se mostrou diretamente correlacionado com a quantidade de polímero na mistura. Com efeito, a resistividade apresentou um valor mínimo para o compósito GO:PEDOT(5,0%), conseqüentemente o dispositivo baseado nesse compósito apresentou a menor resistência em série $72 \Omega \text{ cm}^2$, isso por sua vez impactou no desempenho do dispositivo, cuja densidade de corrente de curto-circuito $2,75 \text{ mA cm}^2$ foi a maior apresentada, o fator de preenchimento de 52,3% também é o maior da série e conseqüentemente a eficiência desse dispositivo foi de 1,10%, a maior obtida nesse trabalho. Esse desempenho é superior ao apresentado pelo polímero sozinho. Mostrando a inesperada conclusão à respeito do compósito: o polímero condutor, fica mais condutor à medida que se adiciona um isolante – GO – à mistura.

Outro resultando interessante dessa série de dispositivos é que a tensão de circuito aberto é independente do eletrodo. Isso implica no fato que os materiais isolados e seus compósitos têm níveis de energia similares, conclusão em acordo com a literatura. Por fim, os eletrodos

apresentados aqui possuem tanto os níveis de energia quanto o tipo de condução (de buracos), adequados para atuarem também como camada condutora de buracos/isolante de elétrons. Dessa forma, os dispositivos aqui reportados possuem uma camada a menos, o que implica em menos etapas de fabricação e consequentemente custos menores.

Parte dos resultados obtidos nesse trabalho, juntamente com a descrição dos materiais, procedimentos experimentais, discussões e conclusões foram publicados no artigo intitulado “*Water based, solution-processable, transparent and flexible graphene oxide composite as electrode in organic solar cell application*”, cujos autores são Lucas F. Lima, Carolina F. de Matos, Liliane C. Gonçalves, Rodrigo V. Salvatierra, Carlos E. Cava, Aldo J. G. Zarbin e Lucimara S. Roman, no periódico internacional e revisado por pares “*Journal of Physics D: Applied Physics*”, cujo fator de impacto JCR³⁷ 2014 é 2,721 e possui atualmente um Qualis CAPES B1 (Astronomia/Física). Uma cópia do texto desse artigo é anexada a esse documento, vide seção Anexos, ao final do texto.

5.1 Sugestões de Trabalhos Futuros

Etapas de caracterização assim como o entendimento das propriedades básicas desse material compósito ainda não estão completos. Dentre as análises ainda em curso citamos a caracterização por difração de raios X, espectrofotometria Raman e infravermelho, medidas da condutividade em função da temperatura e microscopia eletrônicas de varredura, entre outras, das várias proporções GO/PEDOT, que visam um melhor entendimento da organização cristalina, interação entre os componentes e demais informações estruturais do compósito. Sugestões de trabalhos futuros são: a aplicação em outros dispositivos optoeletrônicos, sensores e transdutores em geral, assim como modificações no material visando uma melhora das propriedades já caracterizadas.

Parafraseando o que é dito na auspiciosa nota de rodapé ao final do trabalho de Benjamim C. Brodie de 1859, que buscava entender a estequiometria do óxido de grafite: “*Sugiro que continuem a investigação acerca desse material*”.

³⁷ Acronismo em língua inglesa para “*Journal Citation Reports*”.

Referências

- [1] International Union of Pure and Applied Chemistry. "IUPAC Periodic Table of the Elements". Disponível em: http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-1May13.pdf. Acesso em 01 de nov. 2015.
- [2] University of Kentucky Center for Applied Energy Research, Carbon Materials Research Group "History of Carbon" disponível em: <http://www.caer.uky.edu/carbon/history/carbonhistory.shtml>. Acesso em 01 de nov. 2015.
- [3] International Union of Pure and Applied Chemistry. "IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry". Disponível em: <http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/>. Acesso em 01 de nov. 2015.
- [4] Orchin, Milton; Macomber, Roger S.; Pinhas, Allan; Wilson, R. Marshall. "Atomic Orbital Theory". Disponível em: http://media.wiley.com/product_data/excerpt/81/04716802/0471680281.pdf. Acesso em: 01 de nov. 2015.
- [5] International Union of Pure and Applied Chemistry. "IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997)". Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/C01248.html>. Acesso em: 01 de nov. 2015.
- [6] Boehm, H. P.; Setton, R.; Stumpp, E. (1994). "Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds". Pure and Applied Chemistry 66 (9): 1893–1901. doi:10.1351/pac199466091893
- [7] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. (2004). "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films". Science 306 (5696): 666–669. doi:10.1126/science.1102896.
- [8] Lawrence S. Pan, Don R. Kania, Diamond: electronic properties and applications, p. 140, Springer, 1994 ISBN 0-7923-9524-7.
- [9] Boardman, John. "The Neolithic-Eneolithic Period". The Cambridge ancient history, Volume 3, Part 1. pp. 31–32. ISBN 0521224969. Disponível em: <https://web.archive.org/web/20130225042733/http://home.lu.lv/~harijs/Macibu%20materiali%20teksti/Cambrige%20Ancient%20History/Cambridge%20Ancient%20History%203.1.%20Balkans,%20Middle%20East%20&%20Aegean%20World%2010-8th%20c.pdf>. Acesso em 01 nov. 2015
- [10] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, Chemical Society Reviews, **39**, 228, (2010).
- [11] GeoScience World. "Reviews in Mineralogy and Geochemistry: Structure, Bonding, and Mineralogy of Carbon at Extreme Conditions". Disponível em: <http://rimg.geoscienceworld.org/content/75/1/47/F1.expansion.html>. Acesso em 01 nov. 2015.

- [12] Deprez, N.; McLachlan, D. S. (1988). "The analysis of the electrical conductivity of graphite conductivity of graphite powders during compaction". *Journal of Physics D: Applied Physics* (Institute of Physics) 21 (1): 101. doi:10.1088/0022-3727/21/1/015.
- [13] Lavrakas, Vasilis (1957). "Textbook errors: Guest column. XII: The lubricating properties of graphite". *Journal of Chemical Education* 34 (5): 240. doi:10.1021/ed034p240.
- [14] Edward Otto . Cormark Securities INC "METALS & MINING July 20, 2011 Electric Graphite". Disponível em: <http://www.galaxycapitalcorp.com/sites/default/files/110720%20-%20Electric%20Graphite%20-%20Initiating%20Coverage.pdf>. Acesso em: 01 nov 2015.
- [15] Ritter, Steve (2001). American Chemical Society. "Pencils & Pencil Lead". Disponível em: <http://pubs.acs.org/cen/whatstuff/print/7942sci4.html>. Acesso em: 01 nov. 2015.
- [16] Encyclopædia Britannica "R. Buckminster Fuller". Disponível em: <https://web.archive.org/web/20071021002639/http://britannica.com:80/ebc/article-9365050>. Acesso em 01 nov. 2015.
- [17] Schultz, H.P. (1965). "Topological Organic Chemistry. Polyhedranes and Prismanes". *Journal of Organic Chemistry* 30 (5): 1361. doi:10.1021/jo01016a005.
- [18] Kroto, H.W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. (1985). "C60: Buckminsterfullerene". *Nature* 318 (6042): 162–163. doi:10.1038/318162a0.
- [19] "The Nobel Prize in Chemistry 1996". Disponível em: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/. Acesso em 01 nov. 2015.
- [20] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* 258 (1992) 1474.
- [21] Katz, E. A. (2006). "Fullerene Thin Films as Photovoltaic Material". In Sōga, Tetsuo. *Nanostructured materials for solar energy conversion*. Elsevier. pp. 361–443. ISBN 978-0-444-52844-5.
- [22] L. F. Lima, C. F. de Matos, L. C. Gonçalves, R. V. Salvatierra, C. E. Cava, A. J. G. Zabin, e L. S. Roman. "Water based, solution-processable, transparent and flexible graphene oxide composite as electrode in organic solar cell application", *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 49, p. 105106, 2016. dx.doi.org/10.1088/0022-3727/49/10/105106
- [23] Dr. Andrew Plume. Research Trends. "Graphene: ten years of the 'gold rush'". Disponível em: <http://www.researchtrends.com/issue-38-september-2014/graphene-ten-years-of-the-gold-rush/>. Acesso em 01 nov. 2015.
- [24] Boehm H P, Fischer G, Clauss A and Hofmann U 1962 *Dünne Kohlenstoff-Folien* Z. Naturf. a 17 150
- [25] Boehm H P and Hofmann U 1962 Surface properties of extremely thin graphite lamellae *Proc. 5th Conf. on Carbon* (Oxford: Pergamon) p 73
- [26] "The Nobel Prize in Physics 2010". Disponível em: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/. Acesso em 01 nov. 2015.
- [27] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. (2007). "The rise of graphene". *Nature Materials* 6 (3): 183–91. Bibcode:2007NatMa...6..183G. doi:10.1038/nmat1849.

- [28] Kusmartsev, F. V.; Wu, W. M.; Pierpoint, M. P.; Yung, K. C. (2014). "Application of Graphene within Optoelectronic Devices and Transistors".Disponível em: arXiv:1406.0809. Acesso em 01 nov. 2015.
- [29] Balandin, A. A.; Ghosh, Suchismita; Bao, Wenzhong; Calizo, Irene; Teweldebrhan, Desalegne; Miao, Feng; Lau, Chun Ning (20 February 2008). "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene". Nano Letters ASAP 8 (3): 902–907. doi:10.1021/nl0731872.
- [30] Lee, Changgu (2008). "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene". Science 321 (385): 385–388. doi:10.1126/science.1157996.
- [31] Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. (2008). "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene". Science 321 (5887): 385–8. doi:10.1126/science.1157996.
- [32] Coxworth, Bem. "Graphene could find use in lightweight ballistic body armor". Disponível em: <http://www.gizmag.com/graphene-bulletproof-armor/35004/>. Acesso em 01 nov. 2015.
- [33] Dorrieron, Jason. "Graphene Armor Would Be Light, Flexible and Far Stronger Than Steel". Disponível em: <http://singularityhub.com/2014/12/04/graphene-armor-would-be-light-flexible-and-far-stronger-than-steel/>. Acesso em: 01 nov. 2015.
- [34] DOMINGUES, S. H.. *Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno*. 2013. 102 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2013.
- [35] American Astronautical Society's 2015 Ordway Award for Sustained Excellence in Spaceflight History "Encyclopedia Astronautica". Disponível em <http://www.astronautix.com/craft/hs376.htm>. Acesso em: 01 nov. 2015
- [36] The Free Dictionary.. Disponível em: <http://www.thefreedictionary.com/polymer>. Acesso em: 01 nov. 2015
- [37] McCrum, N. G.; Buckley, C. P.; Bucknall, C. B. (1997). Principles of polymer engineering. Oxford ; New York: Oxford University Press. p. 1. ISBN 0-19-856526-7.
- [38] Hush, Noel S. (2003). "An Overview of the First Half-Century of Molecular Electronics". Annals of the New York Academy of Sciences 1006: 1–20. doi:10.1196/annals.1292.016. PMID 14976006
- [39] B.A. Bolto, R. McNeill and D.E. Weiss "Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole" Australian Journal of Chemistry 16(6) 1090, 1963.
- [40] Organic Semiconductors by Yoshikuko Okamoto and Walter Brenner, Reinhold (1964). Chapt.7, Polymers, pp125-158.
- [41] Shirakawa, Hideki; Louis, Edwin J.; MacDiarmid, Alan G.; Chiang, Chwan K.; Heeger, Alan J. (1977). "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x". Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (16): 578. doi:10.1039/C39770000578
- [42] "The Nobel Prize in Chemistry 2000". Disponível em: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/. Acesso em: 01 nov 2015.

- [43] Pui Yee Hung. Polymer Light Emitting Diodes. “Device physics and materials science of polymer LEDs”. Disponível em: <http://cnx.org/contents/417b7abe-1c83-4817-8cee-32a3a03df5d4@2/Polymer-Light-Emitting-Diodes>. Acesso em 01 nov. 2015.
- [44] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. “Solid State Physics”. Brooks Cole (1976).
- [45] FREUND, M. S.. “Self-doped conducting polymers”. Wiley. Chichester. England. (2007).
- [46] SKOTHEIM, T. A., REYNOLDS, J. R., “Handbook of conducting polymers. Conjugated polymers: processing and applications”. CRC Press. Boca Raton. (2007).
- [47] SALVATIERRA, R. V. *Filmes Finos de Polímeros Conjugados e Nanoestruturas de Carbono obtidos em Interfaces Líquido-Líquido: Síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos*. 2014. 141 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- [48] Saenger, Wolfram (1984). Principles of Nucleic Acid Structure. New York: Springer-Verlag. ISBN 0-387-90762-9
- [49] Alberts, Bruce; Johnson, Alexander; Lewis, Julian; Raff, Martin; Roberts, Keith; Walters, Peter (2002). Molecular Biology of the Cell; Fourth Edition. New York and London: Garland Science. ISBN 0-8153-3218-1.
- [50] R.C. Ramolaa, Subhash Chandraa, Ambika Negia, J. M. S. Ranaa, S. Annapoornib, R. G. Sonkawadec, P. K. Kulriyac, A. Srivastavad Study of optical band gap, carbonaceous clusters and structuring in CR-39 and PET polymers irradiated by 100 MeV O⁷⁺ ions. Physica B: Condensed Matter, Volume 404, Issue 1, 15 January 2009, Pages 26–30doi:10.1016/j.physb.2008.09.033
- [51] Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. (2000). "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future". Advanced Materials 12 (7): 481. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C
- [52] X. X. Wei, Z. E. Wei, B. L. Yi, W. Z. Xuan, W. Jin, Z. Z. Liang, W. Jian, Z. F. Jun, T. WeiHua. “Luminescent and photovoltaic properties of poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene) in organic electronic devices”. Condensed Matter Physics March 2012 Vol.57 No.9: 970 – 975.
- [53] Yamamoto, Natasha A. D. ; Macedo, Andreia G. ; Roman, Lucimara S. . Thickness Effect on F8T2/C60 Bilayer Photovoltaic Devices. Journal of Nanotechnology, v. 2012, p. 1-5, 2012.
- [54] MATOS, C. F. *Materiais nanocompósitos multifuncionais formados por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno: síntese, caracterização e propriedades*. 2015. 143 f Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
- [55] C. F. Matos, F. Galembeck, A. J.G. Zarbin, Carbon, 78, 469, (2014).
- [56] V. C. Tung, L. M. Chen, M. J. Allen, J. K. Wassei, K. Nelson, R. B. Kaner, and Y. Yang, Nano Letters, 9, 1949, (2009)
- [57] H. Chang, G. Wang, A. Yang, X. Tao, X. Liu, Y. Shen, and Z. Zheng, Advanced Functional Materials, 20, 2893, (2010).

- [58] X. Wu, J. Liu, D. Wu, Y. Zhao, X. Shi, J. Wang, S. Huang, and G. He, *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 4044 (2014).
- [59] Y. G. Seol, T. Q. Trung, O. J. Yoon, I. Y. Sohn, and N. E. Lee, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 23759, (2012).
- [60] K. Jo, T. Lee, H. J. Choi, J. H. Park, D. J. Lee, D. W. Lee, and B. S. Kim, *Langmuir*, 27, 2014, (2010).
- [61] C. T. Hsu, C. Wu, C. N. Chuang, S. H. Chen, W. Y. Chiu, and K. H. Hsieh, *Journal of Polymer Research*, 22, 200, (2015).
- [62] Friedman, L. and Wetter, W. P., "Purification of Thionyl Chloride", *J. Chem. Soc. A*, 1967, 36-8.doi:10.1039/J19670000036
- [63] K. Badekar, *Annalen der Physik (Leipzig)*, 22, 749, (1907).
- [64] A. N. Banerjee, and K. K. Chattopadhyay, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 50, 52, (2005).
- [65] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, F. Tinti, and N. Camaioni, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 100, 97, (2012).
- [66] U.S. GEOLOGICAL SURVEY. "INDIUM STATISTICS". Disponível em <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/ds140-indiu.pdf>. Acesso em 01 nov. 2015.
- [67] U.S. GEOLOGICAL SURVEY. "Mineral Commodity Summaries 2015". Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2015
- [68] R. V. Salvatierra, C. E. Cava, L. S. Roman, and A. J. G. Zarbin, *Advanced Functional Materials*, 23, 1490, (2013).
- [69] X. Huang, Z. Zeng, Z. Fan, J. Liu, and H. Zhang, *Advanced Materials*, 24, 5979, (2011).
- [70] International Energy Agency. "Key World Energy STATISTICS 2015". Disponível em: <http://www.iea.org/newsroomandevents/agencyannouncements/key-world-energy-statistics-2015-available-for-download-in-time-for-climate-talk.html>. Acesso em 01 nov. 2015.
- [71] Ministério de Minas e Energia. "Resenha Energética Brasileira". Disponível em: http://www.mme.gov.br/web/guest/publicacoes-e-indicadores/boletins-de-energia?_20_displayStyle=descriptive&p_p_id=20. Acesso em 01 nov. 2015.
- [72] Desertec Foundation. Disponível em: www.desertec.org. Acesso em 01 nov. 2015.
- [73] Disponível em: <http://www.okorder.com/solar-cells/pl4972.html>. Acesso em: 01 nov. 2015.
- [74] The World Bank. "World Development Indicators" Disponível em: <http://databank.worldbank.org/data/download/GDP.pdf>. Acesso em 01 nov. 2015.
- [75] Agência Nacional de Energia Elétrica. "Energia Solar". Disponível em: http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/energia_solar/3_3.htm. Acesso em: 01 nov. 2015.

- [76] National Renewable Energy Laboratory. “Renewable Resource Data Center”. Disponível em: http://www.nrel.gov/renewable_resources/. Acesso em: 01 nov. 2015.
- [77] E. Becquerel (1839). "Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires". Comptes Rendus 9: 561–567.
- [78] Jenny Nelson. “The Physics of Solar Cells”. Imperial College. 2003.
- [79] Herbert A. Pohl “Giant polarization in high polymers”. Journal of Electronic Materials. 1986, Volume 15, Issue 4, pp 201-203
- [80] W.Heywang, K.H.Zaininger, “Silicon: the semiconductor material”, in Silicon: evolution and future of a technology, P.Siffert, E.F.Krimmel eds., Springer Verlag, 2004.
- [81] ROMAN, L. S., CHEN, L., JOHANSSON, M., ANDERSSON, M. R., INGANÄS, O.. Excitation transfer in polymer photodiodes for enhanced quantum efficiency. Advanced Materials (Weinheim Print), v. 12, n.15, p. 1110-1115, 2000.
- [82] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 183
- [83] YAMAMOTO, N. A. D.. *Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume*. 2014. 133 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- [84] PETRITSCH, K. Organic Solar Cell Architectures. 2000, 140 f. Phd Thesis (Engineering Physics Applied Physics) – Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Technischen Universität at Graz, Graz. 2000.
- [85] Yamamoto, Natasha A.D. ; LIMA, LUCAS F. ; PERDOMO, RODOLFO E. ; VALASKI, ROGÉRIO ; CALIL, VANESSA L. ; MACEDO, A. G. ; MACEDO, ANDRÉIA G. ; CREMONA, MARCO ; ROMAN, L. S. . Modification of PEDOT:PSS anode buffer layer with HFA for flexible polymer solar cells. Chemical Physics Letters (Print), v. 572, p. 73-77, 2013.
- [86] Eternal Sun. “AAA-accuracy”.Disponível em: <http://www.eternalsun.com/>. Acesso em 01 nov. 2015.
- [87] PV Lighthouse. .Disponível em: <https://www.pvlighthouse.com.au/>. Acesso em: 01 nov. 2015.
- [88] CANESTRARO, C. D. *Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos*. 2010. 197 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2000.
- [89] J. D. Servaites, S. Yeganeh, T. Marks, and M.A. Ratner, Advanced Functional Materials, 20, 97, (2010).
- [90] T. Kietzke, Solar cells based on novel nanostructured blends of semiconducting polymers, tese de doutorado, Institut für Physik, Universität Potsdam, 2005.
- [91] HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. Journal of the American Chemical Society, v. 80, p.1339-1339, 1958.
- [92] S. H. Domingues, R. V. Salvatierra, M. M. Oliveira, and A. J. G. Zarbin, Chemical Communications, 47, 2592, (2011).

- [93] Zarbin, A. J.; Oliveira, M. M., Nanoestruturas de carbono (nanotubos e grafeno) Quo vadis? Quim. Nova 2013, 36, 1533-1539.
- [94] William Bragg, Lawrence Bragg. "The Diffraction of X-Rays by Crystals" The Nobel Prize in Physics 1915.
- [95] Sigma–Aldrich. "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)". Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/483095?lang=pt®ion=BR&gclid=CLXs9PP9u8kCFVYIkQodjfMDvg>. Acesso em 21 nov. 2015.
- [96] Tadmor, Rafael (2004). "Line energy and the relation between advancing, receding and Young contact angles". *Langmuir* 20 (18): 7659–64. doi:10.1021/la049410h.
- [97] de Gennes, P.G. (1985). "Wetting: statics and dynamics". *Reviews of Modern Physics* 57: 827–863. doi:10.1103/RevModPhys.57.827.
- [98] Schrader, M.E; Loeb, G.I. (1992). *Modern Approaches to Wettability. Theory and Applications*. New York: Plenum Press. ISBN 0-306-43985-9.
- [99] Pierre Bouguer, *Essai d'optique sur la gradation de la lumière* (Paris, France: Claude Jombert, 1729) pp. 16–22.
- [100] ExpertsMind. "Absorbance spectrophotometer, Physics". Disponível em: <http://www.expertsmind.com/questions/absorbance-spectrophotometer-30118004.aspx>. Acesso em 01 nov 2015.
- [101] Liliane Cristina Gonçalves, Construção de dispositivos fotovoltaicos com camada ativa constituída de polímeros semicondutores orgânicos, grafenos e derivados. Iniciação Científica (PIBIC/CNPq) 03/2015 – 07/2015.
- [102] F. Ollendorff, *Erdströme* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 1928).
- [103] Jackson, J. D. (1998) [1962]. *Classical Electrodynamics* (3rd ed.). New York: John Wiley & Sons. ISBN 978-0-471-30932-1.
- [104] J. Pressure Vessel Technol 135(2), 021501 (Mar 18, 2013) (7 pages) doi:10.1115/1.4007957
- [105] O. D. Lourenço Jr , L. F. Lima, L. S. Roman. "Células fotovoltaicas orgânicas uma contextualização para o ensino de Física no Ensino Médio", artigo submetido.
- [106] ROMAN, P. C. ; Roman, Lucimara S. . SICADI. 2009.
- [107] M. Jørgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 686, (2008).
- [108] C. D. Canestraro, P. C. Rodrigues, C. F. N. Marchiori, C. B. Schneider, L. Akcelrud, M. Koehler, and L. S. Roman, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 2287 (2011).
- [109] M. Culebras, C. M. Gómez, e A. Cantarero, *J Mater Sci* (2013) 48:2855-2860 DOI 10.1007/s10853-012-6846-8.

- [110] G. H. Kim, D. H. Hwang, e S. I Woo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 3530-3536
DOI: 10.1039/c2cp23517j.
- [111] W. Shockley, *Bell Syst. Tech. J.* 1949, 28, 7
- [112] J. C. Yu, J. I. Jang, B. R. Lee, G. W. Lee, J. T. Han e M. H. Song, *Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6, 2067 – 2073
- [113] T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, e T. Sasaki, *Macromolecules* 2012, 45, 3859–3865. [dx.doi.org/10.1021/ma300120g](https://doi.org/10.1021/ma300120g)

Anexos

A seguir é exibido o artigo escrito pelo autor, sua orientadora e colaboradores. O texto é referente à parte dos resultados reportados nesse trabalho. O artigo foi publicado no periódico “*Journal of Physics D: Applied Physics*”, fator de impacto JCR = 2,721; Qualis CAPES = B1 (Astronomia/Física).

Water based, solution-processable, transparent and flexible graphene oxide composite as electrode in organic solar cell application

L F Lima^{1,38}, C F Matos^{1,2}, L C Gonçalves¹, R V Salvatierra², C E Cava³, A J G Zarbin^{2,39} and L S Roman^{1,40}

¹Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, CEP 81531-990, Curitiba, Paraná, Brazil;

²Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19081, CEP 81531-990, Curitiba, Paraná, Brazil;

³Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, CEP 86036-370, Londrina, Paraná, Brazil.

Abstract. In this work we propose an easy method to achieve a conductive, transparent and flexible graphene oxide (GO) based composite thin film from an aqueous dispersion. We investigated the blend ratio between GO and the conjugated polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) by comparing the thin films optical transmittance, sheet resistance, morphology and mechanical stability. It was found reasonable values of transmittance and resistivity which coupled with its excellent flexibility – the conductivity remains almost the same even after 1000 bends cycles – make this composite very attracting for flexible optoelectronic applications. Thus, these films were used as transparent electrodes in a bilayer structured organic solar cell and the device architecture PET/GO:PEDOT/F8T2/C₆₀/Al could reach a power conversion efficiency around 1.10%. This result presents a better performance when compared with pristine PEDOT produced with similar parameters.

³⁸ Electronic mail: lucaslima@ufpr.br

³⁹ Electronic mail: aldozarbin@ufpr.br

⁴⁰ Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: lsroman@fisica.ufpr.br

Keywords: *Graphene Oxide; Organic Photovoltaics; Transparent Electrode; Flexible Electrode, Brazilian MRS, PEDOT:PSS, Hole Transport Layer.*

1. Introduction

Transparent and conductive materials are known for more than a century and nowadays a multitude of important technological applications like sensors, light emitting diodes, solar cells, optical communication devices and many others relies on the transparent and conductors electrodes (TCEs) domain [1,2]. The graphene species are considered optimal materials for use as TCEs, due to their unique properties such as high electrical conductivity, large surface area, optical transparency (380 – 1300 nm) and good mechanical properties [3–5]. In this scenario, the method based on the chemical oxidation and exfoliation of graphite, followed by the reduction of the graphene oxide, is in accordance with the market scalability requirements due to the easy processability of a large amount of material which implies in low production costs. This feature coupled with the possibility of creating flexible electrodes, makes graphene a new alternative to replace the indium tin oxide (ITO) [6,7]. This material is widely used as TCE in electronic devices and its negative points are the indium scarcity that implies high costs and mechanical fragility which hinders its use in flexible devices [8].

Along with the mentioned advantages, the chemical oxidation of graphite makes it possible the generation of another interesting material, the graphene oxide (GO) [5–7]. This material consists in a non-perfect honeycomb graphene due to basal plane defects as well the presence of oxygen groups, characteristics that

makes this material highly dispersible in many solvents, especially in water [9]. However, due to the presence of these defects and heteroatoms, some of the graphene remarkable electrical and optical properties are affected [5,9]. Thereby, several works report that it is possible to enhance GO conductivity by performing a blend with carbon nanotubes, organic polymers, metallic nanoparticles, among others methods like graphene oxide reduction or functionalization [10–19].

In this way, the blend composed by small quantities of GO and a large amount of an organic conductive polymer (the poly [3,4-ethylenedioxythiophene]:poly[styrenesulfonate] – PEDOT:PSS) have been receiving special attention due the possibility of obtain a thin film with good values of both optical transmittance and electrical conductivity. For instance, Chang *et al.* [12] showed by adding dimethyl sulfoxide (DMSO – 5.0 w%) and sodium dodecylbenzene sulfonate functionalized graphene oxide (fGO – 5.0 w%) in a PEDOT:PSS solution and after a thermal annealing of the spin coated film at 150 °C, composites exhibits an optical transmittance around $T = 70\%$ in the visible region and a sheet resistance $R_s = 100 \Omega \square^{-1}$. Wu *et. al.* [13] reported films which were also obtained by spin coating technique and thermal annealed at 150 °C and in this case, the blend among DMSO (6.0 w%), GO ($5 \cdot 10^{-2}$ w%) and PEDOT:PSS showed $T \geq 80\%$ in the visible range and an electrical conductivity $\sigma = 500 \text{ S cm}^{-1}$. Seol *et. al.* presented a remarkably elaborate process

to obtain a composite that consists of DMSO 5.0 w%, isopropyl alcohol (10.0 w%), hydrazine reduced phenyl isocyanate functionalized graphene oxide (HrGO – 42.5 w%) and PEDOT:PSS, the film shows a $T = 86\%$ at 550 nm (2.25 eV) and $R_s = 80 \Omega \square^{-1}$, they used the same deposition method and annealing temperature [14]. Jo and collaborators proposed an *in situ* hydrazine reduction of a blend majority composed by GO 5:1 w/w in comparison with the PEDOT:PSS and after a treatment with thionyl chloride their spin coated treated – HrGO:PEDOT:PSS films exhibits $T > 65\%$ at 550 nm and R_s around $900 \Omega \square^{-1}$ [15]. Li *et. al.* report the compounds separately (either GO or PEDOT:PSS) acting as hole transport layers (HTL) in a bulk heterojunction structured polymeric solar cell. In this case, the energy offset between the active layer electron donor material and the ITO electrode are due to their spin-casted HTL which emphasizes other good feature of these materials [16]. The Huang and coworkers review summarizes others organic photovoltaics graphene based electrodes reports, however in all cases the graphene doping, functionalization, reduction and/or vacuum thermal treatment at higher temperatures as well as a doped tin oxide as a bottom electrode are involved [17].

Here we present a different approach: firstly we used a pure graphene oxide aqueous dispersion with PEDOT:PSS instead of the reduced or functionalized form which implies that our procedure to attain the TCEs demands fewer steps than the other methods. Secondly, our composites are surfactants and dopants free; moreover, by varying the mixing ratio we found

an optimum blend which has a large GO proportion in comparison with polymer amount. In addition, we report an easy film fabrication vacuum free and with a soft thermal treatment. Finally, the chosen film deposition method – drop casting – is more compatible than the spin coating technique with easily scalable fabrication process like ink-jet and roll-to-roll printing, for example.

2. Materials and methods

The natural graphite used (Graflake 99580) was supplied by the Nacional de Grafite. By using a chemical route of graphite oxidation we obtained a GO:H₂O dispersion ($15 \mu\text{g L}^{-1}$) [6,18]. The PEDOT:PSS aqueous solution ($500 \mu\text{g L}^{-1}$ PEDOT, $800 \mu\text{g L}^{-1}$ PSS) was purchased from Sigma–Aldrich. The composites were obtained by directly mixing 3 mL of GO dispersion and defined volumes of the PEDOT:PSS solution by vigorous magnetic stirring for 24 hours. The investigated ratios were neat GO, GO:PEDOT:PSS 1000:1 v/v, GO:PEDOT:PSS 500:1 v/v, GO:PEDOT:PSS 100:1 v/v, GO:PEDOT:PSS 20:1 v/v, GO:PEDOT:PSS 10:1 v/v, GO:PEDOT:PSS 5:1 v/v (for brevity, we will refer from now on as GO:PEDOT(0.1%), (0.5%), (1.0%), (5.0%), (10.0%) and (20.0%), respectively) as well as a pristine PEDOT:PSS sample for some comparisons. Table 1 summarizes the specifics compounds volumes used and show the GO/PEDOT mass ratio for the different analyzed composites.

As substrates, we use polyethylene terephthalate (PET) from Delta–Technologies and every sample has $1.5 \times 1.5 \text{ cm}$ or 2.25 cm^2

area each. GO:PEDOT films were obtained by drop casting the blends over PET substrates and put to dry at room temperature for 4 hours followed by a thermal annealing at 80 °C, performed in a hot plate for 30 minutes, both processes made in room atmosphere conditions.

Optical transmittance measurements were performed in a Shimadzu UV-2450 spectrophotometer equipment and the values that we will present here refer to PET substrates/composite film, to be in agreement with the amount of light that arrives in the solar cell active layer.

By using the four-probe technique we performed 10 sheet resistances (R_s) measurements at every sample with 1.5×1.5 cm area each. These measurements were carried out in a Jandel Universal probe equipment. Due the fact that we have checked the two possible directions of the electrical current flow, it could be considered 20 measurements. In the same film regions, we have performed 10 profilometry measurements to determine the film thickness (t). The profile studies were

made by using a Veeco Dektak 150 equipment. In the both mentioned measurements the samples were maintained at room conditions and we avoided the sample edge in order to prevent border effects. So, the resistivity (ρ) were calculated by using the formulae [20]: $\rho = R_s t$, where ρ is given in $\Omega \text{ cm}$, the sheet resistance R_s in $\Omega \square^{-1}$ and the thickness t in cm . Finally, the statistics (average and the standard deviation) were performed considering all these data.

Atomic force microscopy (AFM) micrographs were obtained by using a Shimadzu SPM 9700 equipment, in a non-contact mode.

The films sheet resistance after the substrates/films bend essays were measured by four-probe technique, in the same way as described before. The bend essays were performed in a homemade mechanical device which is equipped with clips that hold the PET substrates and an apparatus that sets the desired sample bend angle, which was set at 45 degrees.

Table 1: Volume of GO aqueous dispersion and PEDOT:PSS aqueous solution used to perform the studied blends as well as the GO/PEDOT weight ratio.

Composite label	GO volume in the blend (μL)	PEDOT:PSS volume in the blend (μL)	Mass Ratio (GO/PEDOT)
GO:PEDOT(0.1%)	3000	3	29.2
GO:PEDOT(0.5%)	3000	15	5.83
GO:PEDOT(1.0%)	3000	30	2.92
GO:PEDOT(5.0%)	3000	150	0.60
GO:PEDOT(10.0%)	3000	300	0.29
GO:PEDOT(20.0%)	3000	600	0.15

Concerning to the organic solar cells fabrication process, the electron donor material used poly[9,9'-dioctyl-fluorene-co-bithiophene] (F8T2) was purchased from

Sigma-Aldrich and a F8T2 solution in chlorobenzene (3.0 mg mL^{-1}) was spin-casted over GO:PEDOT electrodes and put to dry in a hot plate at 80 °C for 30 min in room

atmosphere, the 40 nm polymer film thickness was also determined by profilometry. A 30 nm thick layer of fullerene C₆₀, used as an electron acceptor material, was sublimated over F8T2 film and a 100 nm tick of aluminum (Al) (to be the rear electrode) was thermal evaporated on the top, both process were performed in a Boc Edwards Auto-306, under 500 μPa of residual pressure.

The electrical current densities (J) *versus* an external bias (V) were performed in a picoamperimeter with a voltage source Keithley 6487 instrument and the solar simulator consists in a Xenon lamp and a AM1.5G filter, both from Oriel. The light intensity was set at 1000 W m⁻². A metallic layer was used to provide the electrical contact between the composite film and the apparatus, although this layer does not extend under the device active area. Every sample contains 5 devices with 1.5 – 2.0 mm² active area each. We present the results about the best device as well as the statistical information – the average and the average standard deviation – about the 5 devices in each sample.

3. Results and discussions

The substrate and substrate/composites films optical transmittances are presented in the figure 1(a). From this figure it is possible to notice that an increase on the polymer amount implies on a less-transparent film. The pure PEDOT:PSS film spin-casted onto PET substrate transmittance is presented in this graph. We can also note that the substrate does not present transmittance below 310 nm (4.00 eV) which is a good feature due to the known

UV – degradation process of some organic polymers caused by photons with similar energy of the alternate conjugated bounds between carbon atoms [21].

Figure 1(b) shows the resistivity dependence upon the PEDOT percentage amount. The 0.0% in the horizontal axis corresponds to the neat GO film and each percentage matches with the composite in which the PEDOT:PSS volume label is the same, see table 1. The inset shows the curve details at higher PEDOT concentrations and the horizontal line represent the resistivity presented by the pure spin-casted PEDOT:PSS film. From this curve we can note that there is a minimum value which corresponds to GO:PEDOT(5.0%) composite and this film also present the smaller average standard deviation, a required attribute due the less charge carrier scattering on defects and in sites with inhomogeneous resistivity [22].

This result is quite surprising at first glance. Due the high resistivity values presented at figure 1(b), the neat GO film behaves as an electrical insulator. The addition of the conductive polymer, PEDOT:PSS causes a dramatic reduction in this insulator characteristic. However, from a certain amount of PEDOT in the blend the composite resistivity increases again. Moreover, the PEDOT:PSS alone presents a bigger resistivity than the composite, see the inset of figure 1(b). This behaviour could indicate a synergetic effect between the compounds, so that there is an optimal mixture ratio, at least from an electrical point of view. Concerning to this issue, on ref. [15] the authors also proposed a model in which the

PEDOT:PSS can disperse rGO sheets in an aqueous media via the interplay of two independent mechanisms, firstly due to strong π - π interactions between the rGO sheets and the PEDOT backbone and secondly, due to the intermolecular electrostatic repulsions between PSS and rGO sheets. We agree with these authors and we also argue that their composite components chemical interaction pictorial presentation and the consequently explanation to its spatial organization model is only valid for the liquid state, nevertheless, Canestraro *et al.* reported that in the copolymers case, the imposed solid state planarity enhances the π - π interactions in comparison to liquid state which improve the film charge carrier mobility [23]. Tung and coauthors paper also endorse this argument by demonstrating that in certain GO:PEDOT mixture ratio the composite solution turned to a solid gel and displays a glue property (which were also observed for us) besides a dramatically enhancement in the composite conductivity which becomes even more conductive than the polymer alone, also pointed as a π - π interaction between the compounds [24]. Furthermore, the PEDOT thiophene ring has two different resonant conformations, called "benzoid" and "quinoid". The presence of the GO induces a conformational transition of the polymer, making it more "quinoidal". conformation in which the polymer is more conductive. Thereby, the observed results can be attributed to the synergetic effect aforesaid. Wu *et al.* reports that a composite based on PEDOT:PSS mixed with small amounts of surfactants and GO, has an inflection in the curve of the film

conductivity as a function of the amount by mass of GO added [13]. This result is very

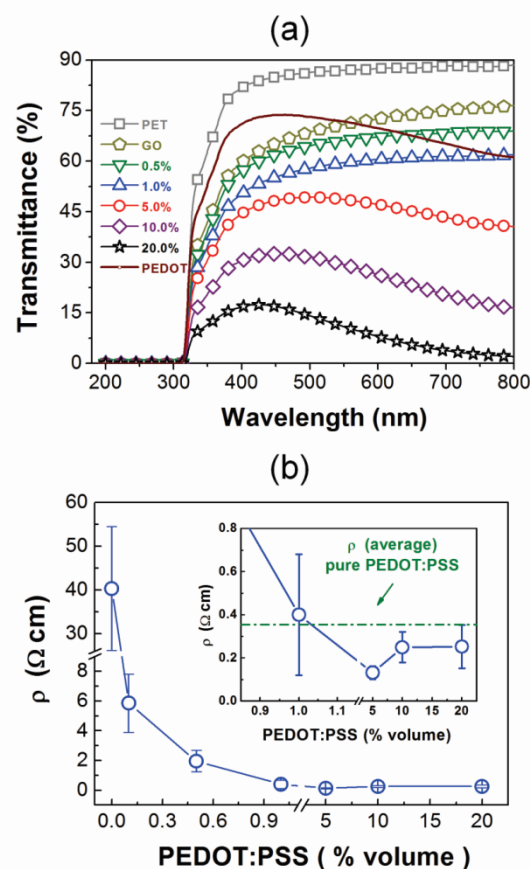


Figure 1. (a) Optical transmittance spectra of the substrate alone and the substrate/films. From neat GO to GO:PEDOT(20.0%) the films were drop casted onto PET substrates. The pure PEDOT:PSS film was spin casted on the substrate. (b) Composite films resistivities as function of the PEDOT:PSS:H₂O volume in the blend. Inset shows the details for the higher polymer amounts, the horizontal dash-dot line in the inset at $\rho = 0.36 \Omega$ cm is the value that correspond to the pure PEDOT:PSS film spin casted on to PET.

similar to the one in figure 1(b), which also has a similar inflection. The authors further proposed that the small functional groups such as carboxyl ($-\text{COOH}$) and hydroxyl ($-\text{OH}$) which are present in the GO sheets strongly interact with the polymer chains, separating PEDOT and PSS.

AFM micrographs from pure PEDOT to neat GO as well as two composites are presented in the figure 2. The image figure 2(a) shows a very

smooth surface of pure PEDOT film, in neat GO film the sheets of this material overlap each other forming a rough surface, see figure 2(d).

The composite films morphologies present an intermediate roughness between the two pure components, probably due to permeation of the

polymer through the GO sheets, organizing the material arrangement on the substrate. This better organization can explain the electrical resistivity behavior presented in the figure 1(b). Primarily, the composites conductivity improvement in comparison to

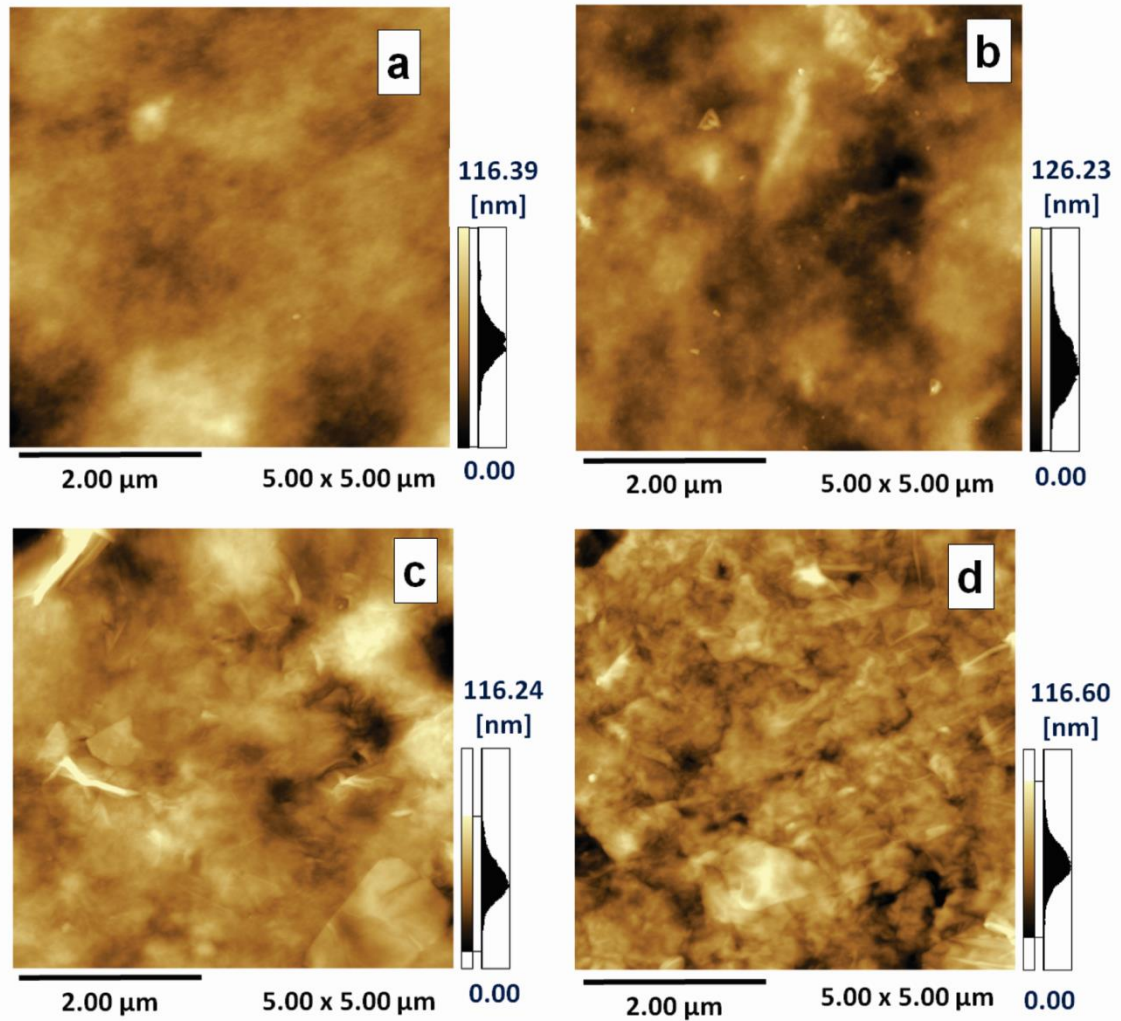


Figure 2. AFM micrographs of (a) pure PEDOT:PSS; (b) GO:PEDOT(10.0%); (c) GO:PEDOT(5.0%) and (d) neat GO. All films were drop casted over PET substrates and thermal annealed at 80 °C.

the separated components can be attributed to a better GO interlayer charge carrier transport made through the PEDOT chains, displaying the above mentioned synergetic effect between these compounds. Moreover, the morphology analysis lead us to understand the reason for an optimal mixture ratio: the GO insulating

characteristic decreases as the polymer ratio grows which we can impute to a better GO sheet coverage performed by the polymer as can be seen from GO:PEDOT(5.0%) morphology, figure 2(c). However, over a certain PEDOT concentration limit the film morphology is most similar to the pure polymer and the synergism

falls short, which also corroborates with the electrical measurements. For instance, the hybrid film GO:PEDOT(10.0%) – figure 2(b) – is less rough than the others composites films and this more regular morphology is very resembling to the neat PEDOT – figure 2(a) – and consequently the electrical resistivity is closer to the pure PEDOT:PSS film.

Besides the compounds ratio, which impacts mainly in the “bulk” conductivity, the other contribution to the film resistivity is due to the film roughness. Nevertheless, at this point we can compare only the films with the same GO/PEDOT ratio. Therefore, to analyze the annealing temperature influence on the electrical and morphological properties was chosen the composite GO:PEDOT(5.0%) due to the lower resistivity presented by this composite. Among these films we could measure the same bulk conductivity; however, its small thickness enhances the surface roughness influence. In this way, the thermal annealing performed at temperatures different from 80 °C presented almost the same optical transmittance, nevertheless, the morphologic analysis and the electrical measurements showed that: (i) at lowers temperatures the composite has a residual water content even when the annealing time was increased, thus the electrical resistivity increases due to the unwanted water electrical dipoles, (ii) higher temperatures enlarge the film roughness which leads to a lack in the conductivity performance again and this can be addressed to the loss of specular reflection of charge carriers at the film interface and (iii) the thermal annealing performed in the vacuum oven can amplify the

temperature effects causing the both: graphene oxide reduction and also roughness increase. The figure 3(a) shows the agreement between the GO:PEDOT(5.0%) film surface roughness, measured by profilometry, and its resistivity as function of the annealing temperature. Due to the lowest roughness and consequently lowest resistivity presented by the film which was thermal annealed at 80 °C we set from now on this treatment condition.

In addition, the films sheet resistance presents a remarkably mechanical stability. The GO:PEDOT(5.0%) film keeps its sheet resistance even after 1000 bend cycles, as shown in figure 3(b). For comparison, we performed the same measurement in a pristine PEDOT:PSS based sample, and its performance is worse than the composite one. This result can endorse the argument of synergetic effect between the GO sheets and the polymer chains, from a mechanical point of view. Furthermore, when we submitted the substrates/films to bend more than 500 or 1000 times the substrate stretched a little. This substrate stretch could also impose a film stretch. In the GO:PEDOT:PSS case, there is a report which shows that a similar composite present a decrease in the electrical resistivity when the substrate/composite was submitted to stretch essays [14]. This film elongation could reorganize the non-flatness sites in the composite. These non-flatness sites are responsible for the charge carriers scattering process and the consequently increase in the film resistivity. Thus, the film elongation reduces the charge carrier scattering and the film resistivity as well. We agree with these

authors and we credit the GO:PEDOT(5.0%) electrical resistivity reduction after the bend essays as a film elongation effect. Finally, this behaviour was not observed in the pure PEDOT:PSS films, thus, it is another synergetic effect between GO and PEDOT.

Figure 4 inset shows schematically the device architecture. Electrical current density as function of the external applied voltage $J(V)$ curves of devices under air mass global $AM1.5G$ illumination (1000 W m^{-2}) are presented in the figure 4, for the best device of each sample. Except for the transparent electrodes all devices structures are the same. Therefore, from figure 4 we can note that the GO:PEDOT(5.0%) electrode based device, that shows an open circuit voltage $V_{OC} = 0.71 \text{ V}$ presents also the best figures to short circuit current density $J_{SC} = 2.75 \text{ mA cm}^{-2}$ and fill factor $FF = \frac{(JV)_{max}}{J_{sc}V_{oc}} = 52.3\%$ which imply in the higher power conversion efficiency $\eta = FF \frac{J_{sc}V_{oc}}{I_0} = 1.10\%$.

This composite performance was expected from the electric point of view due to the low electrical resistivity presented as shown in figure 1(b). These composites films work as transparent electrodes and the overall photovoltaic device performance is directly proportional to the number of excitons dissociated or equivalently to the number of charge carriers collected/injected in the electrodes so the better achievement is expected when the film resistivity is as lowest as possible [25].

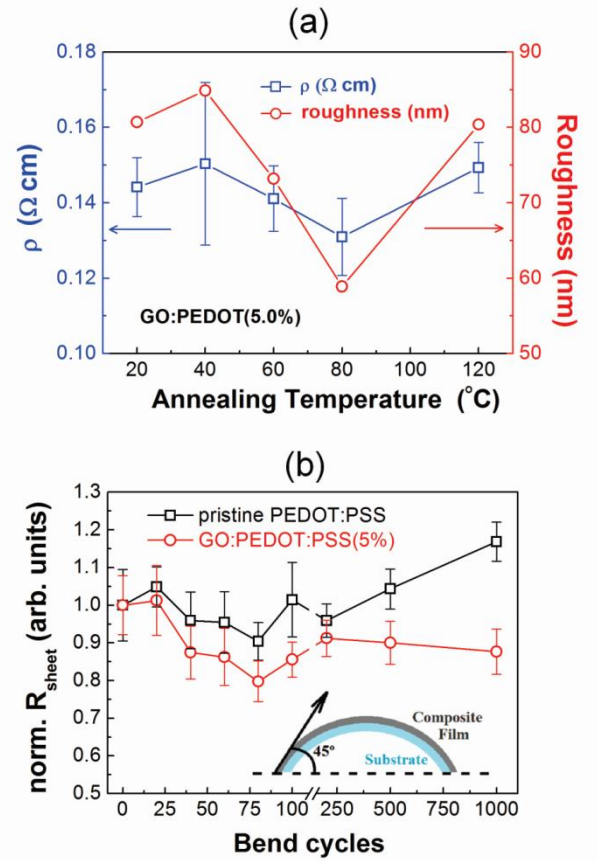


Figure 3. (a) GO:PEDOT(5.0%) film annealing temperature dependence of resistivity and surface roughness. (b) Comparison between GO:PEDOT(5.0%) and pristine PEDOT:PSS normalized sheet resistance as function of bend cycles (45 degrees). Inset shows how the bend angle was measured.

Nevertheless, the device performance is quite surprising considering the optical features of the composites films which present low transmittance values reaching a maximum value of 49.3% at 500 nm (2.48 eV). Notwithstanding, Pettersson *et al.* showed that the photocurrent is directly proportional to the incident light intensity, although the active layer optical absorption is not the main device performance limiting factor so that in order to enhance the power conversion efficiency is necessary to improve others factors

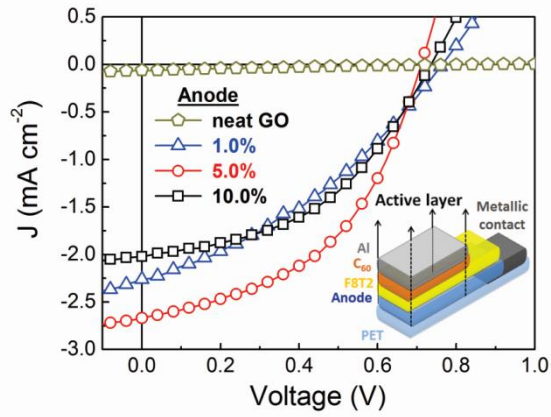


Figure 4. Electrical current density versus external voltage curves of devices under an illumination of 1 Sun (1000 W m^{-2} modulated by an AM1.5G filter). Inset: device architecture scheme.

Nevertheless, the device performance is quite surprising considering the optical features of the composites films which present low transmittance values reaching a maximum value of 49.3% at 500 nm (2.48 eV). Notwithstanding, Pettersson *et al.* showed that the photocurrent is directly proportional to the incident light intensity, although the active layer optical absorption is not the main device performance limiting factor so that in order to enhance the power conversion efficiency is necessary to improve others factors. For example: (i) the electron donor/acceptor geometry (thickness) must be set in order to maximize the optical electric field at the dissociation sites (interfaces between electron donor and acceptor, in bilayer devices case); (ii) a good accordance among all layers complex index of refraction to minimize the device reflected light intensity as in the Pettersson report; and (iii) improve the electrodes conductivity presented by the composites in this report when we compare with others TCEs, to enhance the J_{SC} [17,26–28]. In addition, since the fullerene C_{60} behaves as a photoconductive material the lower

transmittance of previous layers (substrate, electron donor film and electrode as in our case) leads to a decrease in performance also due the loss of fullerene photoconductivity which could be softened with the use of some techniques such as light trapping that can be performed manipulating the upper electrode geometry/morphology [29,30].

For comparison, we manufactured a similar device based on a neat spin coated PEDOT:PSS layer as transparent electrode, not shown here. This 80 nm thick film was also deposited over PET substrates, dried and thermal annealed in the same procedure as described above (but without GO). This substrate/film exhibits an optical transmittance maximum of 73% at 537 nm (2.31 eV), as presented in figure 1(a), sheet resistance of $R_s = 45.1 \text{ k}\Omega \square^{-1}$ that leads to a resistivity of $\rho = 0.36 \text{ }\Omega \text{ cm}$ (see figure 1(b) – inset) and the device PET/PEDOT:PSS/F8T2/ C_{60} /Al can reach $V_{OC} = 0.74 \text{ V}$, $J_{SC} = 2.41 \text{ mA cm}^{-2}$, $FF = 26.7\%$ and consequently $\eta = 0.48\%$, see table 2. This values corroborate our previous discussion: despite the neat PEDOT:PSS based electrode presents a higher transmittance the device fill factor and efficiency were the half part of the GO:PEDOT(5.0%) confirming that the poor electrodes optical transmittance is not the real limiting factor in the presented devices. Despite of the mild thermal annealing process, the figures of the best device presented here are also comparable to previous reports with the same active layer, even with a darker and higher resistivity bottom electrode [27,28,31].

Servaites *et al.* on ref. [25] reports that the anode electrode conductivity improvement

imply in a decreases in the devices series resistance – also known as cell internal resistance which is calculated from the $J(V)$ curves as $R_I = \left(\frac{dJ(V)}{dV}\right)^{-1}_{V=V_{OC}}$ and given in $\Omega \text{ cm}^2$ – and consequently the device photocurrent density, fill factor and efficiency raises, without significant V_{OC} loss. In spite of theirs model is based on bulk heterojunction organic solar cells, the physical meanings are general enough to be applied to our bilayer organic devices discussion. Indeed, the devices based on neat GO, GO:PEDOT(1.0%), GO:PEDOT(10.0%) and pure PEDOT:PSS anodes presented internal resistance of 1571, 183, 134 and 352 $\Omega \text{ cm}^2$,

respectively. All of them are bigger than 72 $\Omega \text{ cm}^2$, figure from the GO:PEDOT(5.0%) based cell, hence the last one presented the best figures for FF and η , as previously described.

Table 2 condenses all cells characteristics above discussed. These figures are in an excellent agreement with the Servaites discussion: with lower anode resistivity, higher short circuit current density, fill factor and consequently higher power conversion efficiency are obtained due the reduction in the device internal resistance. Other expected result seen is the lack of correlation between the TCE conductivity and the cell open circuit voltage which almost remains the same.

Table 2: Cells characteristics for the architecture PET/Anode/F8T2/C₆₀/Al and the anode resistivity.

Device anode	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	device R_I ($\Omega \text{ cm}^2$)	anode ρ ($\Omega \text{ cm}$)
neat GO	0.77	0.03	25.4	0.005	1571	40.32
GO:PEDOT (1.0%)	0.76	2.29	35.0	0.60	183	0.40
GO:PEDOT (5.0%)	0.71	2.75	52.3	1.10	72	0.13
GO:PEDOT (10.0%)	0.74	2.00	45.0	0.67	134	0.25
pure PEDOT:PSS	0.74	2.41	26.7	0.48	352	0.36

Owing to the device V_{OC} be TCE independent, as show in table 2, we argue that the composite energy level does not depend on the GO/PEDOT ratio. And due the favorable energy offset between the transparent electrode and the electron donor material (F8T2), our device anode also acts as an efficient HTL. Choul *et al.* report demonstrate a similar effect, *i.e.*, their composite work function does not depend on the ratio between GO and PEDOT:PSS [32]. In that case, the authors credited this effect to the well-matched work function between GO (4.89 eV) and PEDOT:PSS (4.95 eV). In this reference the

authors also applied the GO:PEDOT:PSS composite as a HTL in optoelectronic devices.

The figure 5 exhibits the composite films resistivity and its effect in devices series resistances, short circuit densities, fill factors, open circuit voltages and efficiencies as

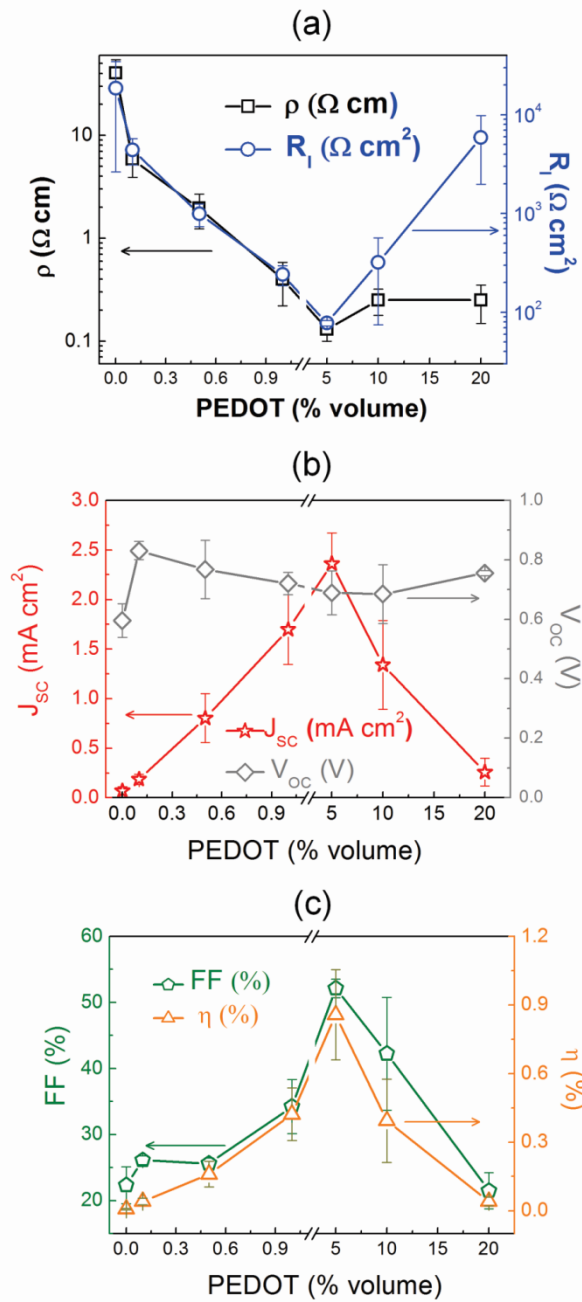


Figure 5. (a) Composites film resistivity and the devices internal resistance; (b) devices short circuit current density and open circuit voltage and (c) devices fill factor and efficiency as function of the PEDOT:PSS:H₂O in the blend.

function of the PEDOT:PSS:H₂O volume in the blend, from 0.0% to 20.0%. The graphs points represent the average and the errors bars are the standards deviations. This statistics are taken from 5 devices with the same characteristics in each sample. The results are, qualitatively, the same as presented in the figure 4 and table 2.

As the polymer amount grows the composite film resistivity falls till GO:PEDOT(5.0%). Thenceforth, the resistivity increases a little. The devices internal (series) resistance displays the same behaviour till GO:PEDOT(5.0%); however, for composite with bigger amounts of polymer there is a asymmetry between the resistivity curve shape and the device internal resistance curve slope, see figure 5(a). This asymmetry could be attributed to the poor optical transmittance of the films GO:PEDOT(10.0%) and GO:PEDOT(20.0%).

As we can see from figure 5(b) and (c), the devices short circuit current density, fill factor and efficiency presents almost the same slope, dominated by the devices series resistance. However, figure 5(b) shows that the devices open circuit voltage varies a little as a result of the match between the work functions of GO and PEDOT:PSS already discussed [32].

4. Conclusion

In summary, we presented here a new method to obtain an easy processable, water based, transparent and flexible graphene oxide based composite electrode. The novelty consists in the simple method to mix the GO and the conductive polymer PEDOT:PSS in aqueous media without the use of surfactants, dopants or analogues and the film vacuum free and soft thermal treatment (at 80 °C) which are important requirements to fulfill in order to reach the widespread commercial viability. The procedure presented here also avoid the common step of the graphene oxide reduction which main problem is the rGO poor solubility in water that in general demands one more step

to recover the solubility or the solvent exchange.

We can also prove that a blend with a high amount of an insulator – GO – shows better electrical characteristics than the composite in which the conductive polymer is the majority. This unexpected result could be attributed to a synergetic effect between the compounds as the morphology analysis suggests. The composite sheet resistance also exhibits an excellent stability when subjected to bend essays showing a better performance than the pristine polymer in the same measurement which, again, could suggest a synergism between GO and PEDOT.

As a proof of concept we apply with success our composites as transparent anodes in a bilayer organic solar cell and the PET/GO:PEDOT(5.0%)/F8T2/C₆₀/Al device exhibits an efficiency of 1.10%, more than twice higher than the pure PEDOT:PSS based one even with a lower optical transmittance, results that corroborates with the literature: in the offset between the transparent anode transmittance and conductivity the latter has prior due influence over the device internal resistance which will rule over almost all device figures.

The transparent electrode here also works as an electron block layer/hole transport layer in the device. It means that the cell architecture presented here has one layer less than the conventional ones which imply in fewer fabrication processes.

Acknowledgments

The authors are grateful CNPq, CAPES, INCT-Nanocarbon Materials,

NENAM (Pronex CNPq/F. Araucária) and INEO for the financial support.

References

- [1] Badekar K 1907 Electrical conductivity and thermoelectric power of some heavy metal compounds *Ann. der Phys. (Leipzig)* **22** 749
- [2] Banerjee A N and Chattopadhyay K K 2005 Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **50** 52
- [3] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G and Kim K 2012 A roadmap for graphene *Nature* **490** 192
- [4] Jo G, Choe M, Lee S, Park W, Kahng Y H and Lee T 2012 The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices *Nanotechnology* **23** 112001
- [5] Zhu Y, James D K and Tour J M 2012 New Routes to graphene, graphene oxide and their related applications *Adv. Mater.* **24** 4924
- [6] Domingues S H, Salvatierra R V, Oliveira M M and Zarbin A J G 2011 Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization *Chem. Commun.* **47** 2592
- [7] Souza V H R, Husmann S, Neiva E G C, Lisboa F S, Lopes L C, Salvatierra R V and Zarbin A J G 2015 Flexible, transparent and thin films of carbon nanomaterials as electrodes for electrochemical applications *Electrochim. Acta (Preprint)* <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.077>
- [8] Po R, Carbonera C, Bernardi A, Tinti F and Camaioni N 2012 Polymer- and carbon-based electrodes for polymer solar cells: toward low-cost, continuous fabrication over large area *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **100** 97
- [9] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W and Ruoff R S 2010 The chemistry of graphene oxide *Chem. Soc. Rev.* **39** 228
- [10] Tung V C, Chen L M, Allen M J, Wassei J K, Nelson K, Kaner R B and Yang Y 2009 Low-temperature solution processing of graphene-carbon nanotube hybrid materials for high-performance transparent conductors *Nano Lett.* **9** 1949–5

- [11] Matos C F, Galembeck F and Zarbin A J G 2014 Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between natural rubber and graphene or graphene oxide *Carbon* **78** 469
- [12] Chang H, Wang G, Yang A, Tao X, Liu X, Shen Y and Zheng Z 2010 A Transparent, flexible, low-temperature, and solution-processible graphene composite electrode *Adv. Funct. Mater.* **20** 2893
- [13] Wu X, Liu J, Wu D, Zhao Y, Shi X, Wang J, Huang S and He G 2014 Highly conductive and uniform graphene oxide modified PEDOT:PSS electrodes for ITO-free organic light emitting diodes *J. Mater. Chem. C* **2** 4044
- [14] Seol Y G, Trung T Q, Yoon O J, Sohn I Y and Lee N E 2012 Nanocomposites of reduced graphene oxide nanosheets and conducting polymer for stretchable transparent conducting electrodes *J. Mater. Chem.* **22** 23759
- [15] Jo K, Lee T, Choi H J, Park J H, Lee D J, Lee D W and Kim B S 2010 Stable aqueous dispersion of reduced graphene nanosheets via non-covalent functionalization with conducting polymers and application in transparent electrodes *Langmuir* **27** 2014–5
- [16] Li S S, Tu K H, Lin C C, Chen C W and Chhowalla M 2010 Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells *ACS Nano* **4** 3169–6
- [17] Huang X, Zeng Z, Fan Z, Liu J and Zhang H 2011 Graphene-based electrodes *Adv. Mater.* **24** 5979
- [18] Mehl H, Matos C F, Neiva E G C, Domingues S H and Zarbin A J G 2014 Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite *Quim. Nova* **37** 1639
- [19] Hsu C T, Wu C, Chuang C N, Chen S H, Chiu W Y and Hsieh K H 2015 Synthesis and characterization of nano silver-modified graphene/PEDOT:PSS for highly conductive and transparent nanocomposite films *J. Polym. Res.* **22** 200
- [20] Ollendorff F 1928 Einfluß der erdströme auf die vorgänge des stationären erdschlusses in starkstromnetzen *Erdströme* (Berlin: Springer Berlin Heidelberg) p 177
- [21] Jørgensen M, Norrman K and Krebs F C 2008 Stability/degradation of polymer solar cells *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **92** 686
- [22] Canestraro C D, Oliveira M M, Valaski R, Silva M V S, David D G F, Pepe I, Silva A F, Roman L S and Persson C 2008 Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide *Appl. Surf. Sci.* **255** 1874
- [23] Canestraro C D, Rodrigues P C, Marchiori C F N, Schneider C B, Akcelrud L, Koehler M and Roman L S 2011 The role of the double peaked absorption spectrum in the efficiency of solar cells based on donor–acceptor–donor copolymers *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **95** 2287
- [24] Tung V C, Kim J, Cote L J and Huang J 2011 Sticky interconnect for solution-processed tandem solar cells *J. Am. Chem. Soc.* **133** 9262
- [25] Servaites J D, Yeganeh S, Marks T and Ratner M A 2010 Efficiency enhancement in organic photovoltaic cells: consequences of optimizing series resistance *Adv. Funct. Mater.* **20** 97
- [26] Pettersson L A A, Roman L S and Inganäs O 1999 Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films *J. Appl. Phys.* **86** 487
- [27] Yamamoto N A D, Macedo A G and Roman L S 2012 Thickness effect on F8T2/C₆₀ bilayer photovoltaic devices *Journal of Nanotechnology* **2012** 513457
- [28] Salvatierra R V, Cava C E, Roman L S and Zarbin A J G 2013 ITO-free and flexible organic photovoltaic device based on high transparent and conductive polyaniline/carbon nanotube thin films *Adv. Funct. Mater.* **23** 1490
- [29] Koehler M, Roman L S, Inganäs O and Luz M G E 2004 Modeling bilayer polymer/fullerene photovoltaic devices *J. Appl. Phys.* **96** 40
- [30] Roman L S, Inganäs O, Granlund T, Nyberg T, Svelsson M, Andersson M R and Hummelen J C 2000 Trapping light in polymer photodiodes with soft embossed gratings *Adv. Mater. (Weinheim Print)* **12** 189–3
- [31] Yamamoto N A D, Lima L F, Perdomo R E, Valaski R, Calil V L, Macedo A G, Cremona M and Roman L S 2013 Modification of PEDOT:PSS anode buffer layer with HFA for flexible polymer solar cells *Chem. Phys. Lett.* **572** 73
- [32] Yu J C, Jang J I, Lee B R, Lee G W, Han J T and Song M H 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 2067